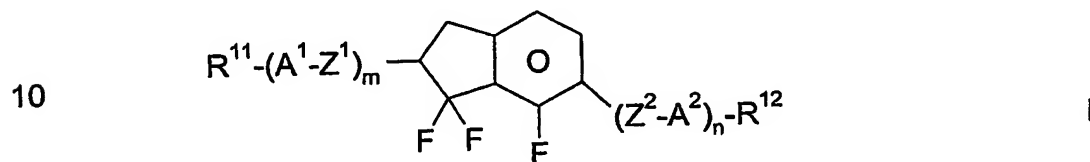



FLÜSSIGKRISTALLINES MEDIUM ENTHALTEND FLUORIERTE INDANVERBINDUNGEN

Die Erfindung betrifft ein flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit negativer dielektrischer Anisotropie, welches mindestens eine Verbindung der Formel I,



worin

15 R^{11} und R^{12} jeweils unabhängig voneinander H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF_3 oder mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit bis zu 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-O-$, $-S-$, , $-C\equiv C-$, $-OC-O-$ oder $-O-CO-$ so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

20

25 A^1 und A^2 jeweils unabhängig voneinander

- 30 a) einen 1,4-Cyclohexenyl- oder 1,4-Cyclohexylrest, worin eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-O-$ oder $-S-$ ersetzt sein können,
- b) einen 1,4-Phenylrest, worin eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,
- 35 c) einen Rest aus der Gruppe Piperidin-1,4-diyl-, 1,4-Bicyclo[2,2,2]-octylen-, einen Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl, Phenanthren-2,7-diyl, Fluoren-2,7-diyl,

wobei die Reste a), b) und c) ein oder mehrfach durch Halogenatome substituiert sein können,

5 Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$,
 $-\text{OCF}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-\text{C}_2\text{F}_4-$,
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$, $-\text{CH}=\text{CF}-$, $-\text{CF}=\text{CH}-$,
 $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ oder eine Einfachbindung, und

10 m und n jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2, wobei $m + n \geq 1$

bedeuten,

15 enthält.

Derartige Medien sind insbesondere für elektrooptische Anzeigen mit einer Aktivmatrix-Addressierung basierend auf dem ECB-Effekt sowie für IPS-Anzeigen (In plane switching) zu verwenden.

20 Das Prinzip der elektrisch kontrollierten Doppelbrechung, der ECB-Effekt (electrically controlled birefringence) oder auch DAP-Effekt (Deformation aufgerichteter Phasen) wurde erstmals 1971 beschrieben (M.F. Schieckel und K. Fahrenschon, "Deformation of nematic liquid crystals with vertical orientation in electrical fields", Appl. Phys. Lett. 19 (1971), 3912). Es folg-

25 ten Arbeiten von J.F. Kahn (Appl. Phys. Lett. 20 (1972), 1193) und G. Labrunie und J. Robert (J. Appl. Phys. 44 (1973), 4869).

30 Die Arbeiten von J. Robert und F. Clerc (SID 80 Digest Techn. Papers (1980), 30), J. Duchene (Displays 7 (1986), 3) und H. Schad (SID 82 Digest Techn. Papers (1982), 244) haben gezeigt, dass flüssigkristalline Phasen hohe Werte für das Verhältnis der elastischen Konstanten K_3/K_1 , hohe Werte für die optische Anisotropie Δn und Werte für die dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$ von -0,5 bis -5 aufweisen müssen, um für hochinformativ-

35 Anzeigeelemente basierend auf dem ECB-Effekt eingesetzt werden zu

5 können. Auf dem ECB-Effekt basierende elektrooptische Anzeigeelemente weisen eine homöotrope Randorientierung auf. Auch bei Anzeigen, die den sogenannten IPS-Effekt verwenden, können dielektrisch negative Flüssigkristallmedien zum Einsatz kommen.

10 Für die technische Anwendung dieses Effektes in elektrooptischen Anzeigeelementen werden FK-Phasen benötigt, die einer Vielzahl von Anforderungen genügen müssen. Besonders wichtig sind hier die chemische Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit, Luft und physikalischen Einflüssen wie Wärme, Strahlung im infraroten, sichtbaren und ultravioletten Bereich und elektrische Gleich- und Wechselfelder.

15 Ferner wird von technisch verwendbaren FK-Phasen eine flüssigkristalline Mesophase in einem geeigneten Temperaturbereich und eine niedrige Viskosität gefordert.

20 In keiner der bisher bekannten Reihen von Verbindungen mit flüssigkristalliner Mesophase gibt es eine Einzelverbindung, die allen diesen Erfordernissen entspricht. Es werden daher in der Regel Mischungen von zwei bis 25, vorzugsweise drei bis 18, Verbindungen hergestellt, um als FK-Phasen verwendbare Substanzen zu erhalten. Optimale Phasen konnten jedoch auf diese Weise nicht leicht hergestellt werden, da bisher keine Flüssigkristallmaterialien mit deutlich negativer dielektrischer Anisotropie
25 und ausreichender Langzeitstabilität zur Verfügung standen.

30 Matrix-Flüssigkristallanzeigen (MFK-Anzeigen) sind bekannt. Als nichtlineare Elemente zur individuellen Schaltung der einzelnen Bildpunkte können beispielsweise aktive Elemente (d.h. Transistoren) verwendet werden. Man spricht dann von einer "aktiven Matrix", wobei man zwei Typen unterscheiden kann:

- 35 1. MOS (Metal Oxide Semiconductor)-Transistoren auf Silizium-Wafer als Substrat.
2. Dünnschicht-Transistoren (TFT) auf einer Glasplatte als Substrat.

5 Bei Typ 1 wird als elektrooptischer Effekt üblicherweise die dynamische Streuung oder der Guest-Host-Effekt verwendet. Die Verwendung von ein-
kristallinem Silizium als Substratmaterial beschränkt die Displaygröße, da
auch die modulartige Zusammensetzung verschiedener Teildisplays an
den Stößen zu Problemen führt.

10 Bei dem aussichtsreicheren Typ 2, welcher bevorzugt ist, wird als elektro-
optischer Effekt üblicherweise der TN-Effekt verwendet.

Man unterscheidet zwei Technologien: TFT's aus Verbindungshalbleitern
wie z.B. CdSe oder TFT's auf der Basis von polykristallinem oder amor-
phem Silizium. An letzterer Technologie wird weltweit mit großer Intensität
gearbeitet.

15 Die TFT-Matrix ist auf der Innenseite der einen Glasplatte der Anzeige
aufgebracht, während die andere Glasplatte auf der Innenseite die trans-
parente Gegenelektrode trägt. Im Vergleich zu der Größe der Bildpunkt-
Elektrode ist der TFT sehr klein und stört das Bild praktisch nicht. Diese
20 Technologie kann auch für voll farbtaugliche Bilddarstellungen erweitert
werden, wobei ein Mosaik von roten, grünen und blauen Filtern derart an-
geordnet ist, dass je ein Filterelement einem schaltbaren Bildelement ge-
genüber liegt.

25 Die bisher bekannten TFT-Anzeigen arbeiten üblicherweise als TN-Zellen
mit gekreuzten Polaristoren in Transmission und sind von hinten beleuch-
tet.

30 Der Begriff MFK-Anzeigen umfasst hier jedes Matrix-Display mit integrier-
ten nichtlinearen Elementen, d.h. neben der aktiven Matrix auch Anzeigen
mit passiven Elementen wie Varistoren oder Dioden (MIM = Metall-Isola-
tor-Metall).

35 Derartige MFK-Anzeigen eignen sich insbesondere für TV-Anwendungen
(z.B. Taschenfernseher) oder für hochinformativ Displays in Automobil-
oder Flugzeugbau. Neben Problemen hinsichtlich der Winkelabhängigkeit
des Kontrastes und der Schaltzeiten resultieren bei MFK-Anzeigen

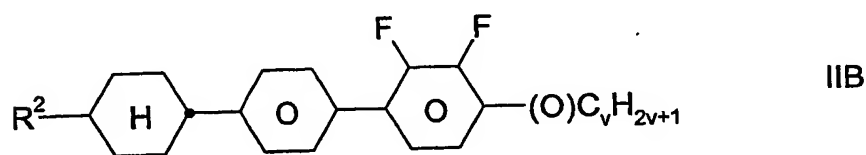
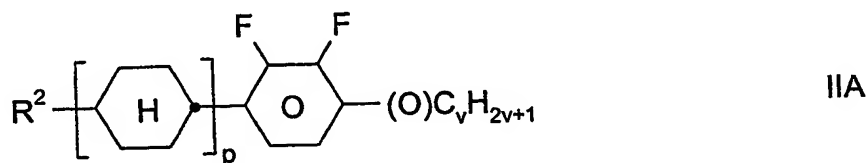
- Schwierigkeiten bedingt durch einen nicht ausreichend hohen spezifischen Widerstand der Flüssigkristallmischungen [TOGASHI, S., SEKIGUCHI, K., TANABE, H., YAMAMOTO, E., SORIMACHI, K., TAJIMA, E., WATANABE, H., SHIMIZU, H., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: A 210-288 Matrix LCD Controlled by Double Stage Diode Rings, p. 141 ff, Paris; STROMER, M., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: Design of Thin Film Transistors for Matrix Addressing of Television Liquid Crystal Displays, p. 145 ff, Paris]. Mit abnehmendem Widerstand verschlechtert sich der Kontrast einer MFK-Anzeige. Da der spezifische Widerstand der Flüssigkristallmischung durch Wechselwirkung mit den inneren Oberflächen der Anzeige im allgemeinen über die Lebenszeit einer MFK-Anzeige abnimmt, ist ein hoher (Anfangs)-Widerstand sehr wichtig für Anzeigen die akzeptable Widerstandswerte über eine lange Betriebsdauer aufweisen müssen.
- Der Nachteil der bisher bekannten MFK-TN-Anzeigen beruht in ihrem vergleichsweise niedrigen Kontrast, der relativ hohen Blickwinkelabhängigkeit und der Schwierigkeit in diesen Anzeigen Graustufen zu erzeugen.
- Es besteht somit immer noch ein großer Bedarf nach MFK-Anzeigen mit sehr hohem spezifischen Widerstand bei gleichzeitig großem Arbeitstemperaturbereich, kurzen Schaltzeiten und niedriger Schwellenspannung, mit deren Hilfe verschiedene Graustufen erzeugt werden können.
- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, MFK-Anzeigen welche auf dem ECB- oder auf dem IPS-Effekt beruhen, bereitzustellen, die die oben angegebenen Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße und gleichzeitig sehr hohe spezifische Widerstände aufweisen.
- Es wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man in diesen Anzeigeelementen nematische Flüssigkristallmischungen verwendet, die mindestens eine Verbindung der Formel I enthalten.
- Gegenstand der Erfindung ist somit ein flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit negativer dielektrischer Anisotropie, welches mindestens eine Verbindung der Formel I enthält.

Verbindungen der Formel I sind z.B. aus der EP 0 637 585 A1 bekannt.
 Die im Stand der Technik beschriebenen flüssigkristallinen Mischungen
 sind ausschließlich für ferroelektrische Anwendungen gedacht. Die
 Verwendung von fluorierten Indanen für ECB- oder IPS-Anzeigen ist nicht
 bekannt.

Die erfindungsgemäßen Mischungen zeigen sehr günstige Werte für die
 kapazitive Schwelle, relativ hohe Werte für die Holding Ratio und gleich-
 zeitig eine sehr gute Tieftemperaturstabilität sowie sehr geringe
 Rotationsviskositäten.

Einige bevorzugte Ausführungsformen werden im folgenden genannt:

- a) Flüssigkristallines Medium, welches zusätzlich eine oder mehrere
 Verbindungen der Formeln IIA und/oder IIB enthält,



worin

R^2 die Bedeutung von R^{11} hat,

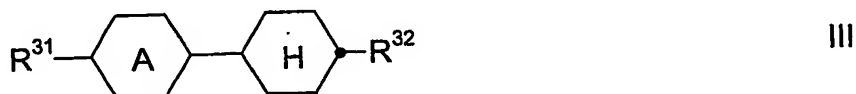
p 1 oder 2, und

v 1 bis 6

bedeutet.

- b) Flüssigkristallines Medium, welches zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel III enthält,

5

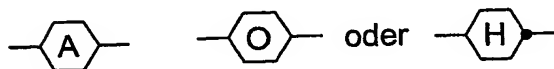


worin

10

R^{31} und R^{32} jeweils unabhängig voneinander einen geradkettigen Alkyl-, Alkylalkoxy- oder Alkoxyrest mit bis zu 12 C-Atomen, und

15



bedeuten.

20

- c) Flüssigkristallines Medium, welches ein, zwei, drei, vier oder mehr, vorzugsweise ein oder zwei Verbindungen der Formel I enthält.

- d) Flüssigkristallines Medium, worin R^{11} in Formel I vorzugsweise folgende Bedeutungen haben: geradkettiges Alkyl, Vinyl, 1E-Alkenyl oder 3-Alkenyl.

25

Falls R^{11} und/oder R^{12} Alkenyl bedeuten, so ist es vorzugsweise $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}$, $\text{C}_3\text{H}_7-\text{CH}=\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$ oder $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$.

30

R^{12} bedeutet vorzugsweise H oder geradkettiges Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere Methyl, Ethyl oder Propyl.

- e) Flüssigkristallines Medium, wobei der Anteil an Verbindungen der Formel I im Gesamtgemisch mindestens 5 Gew.%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.%, beträgt.

35

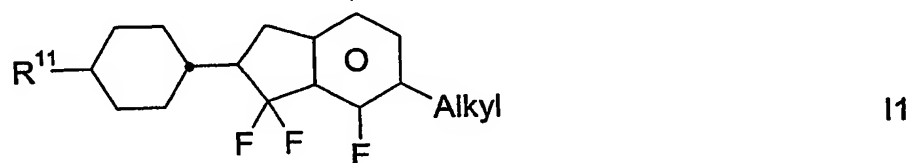
- f) Flüssigkristallines Medium, wobei der Anteil an Verbindungen der Formeln IIA und/oder IIB im Gesamtgemisch mindestens 20 Gew.-% beträgt.

5

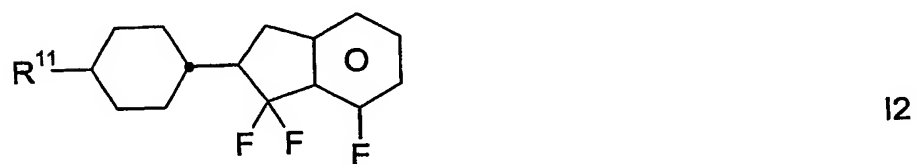
- g) Flüssigkristallines Medium, wobei der Anteil den Verbindungen der Formel III im Gesamtgemisch mindestens 5 Gew.-% beträgt.

10

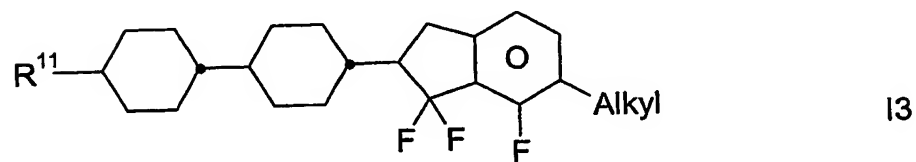
- h) Flüssigkristallines Medium, welches mindestens eine Verbindung ausgewählt aus den Teilformeln I1 bis I36 enthält:



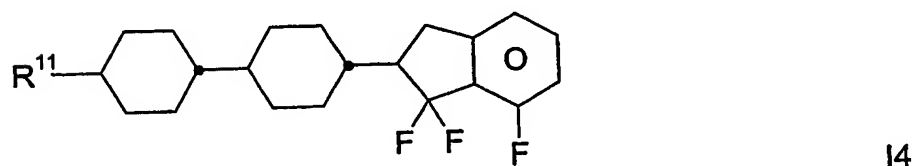
15



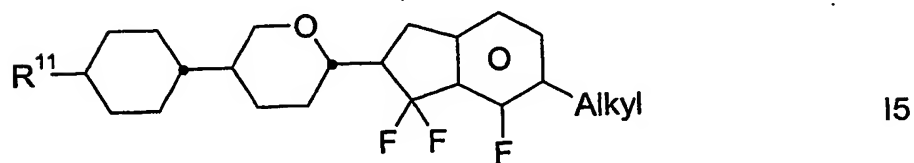
20



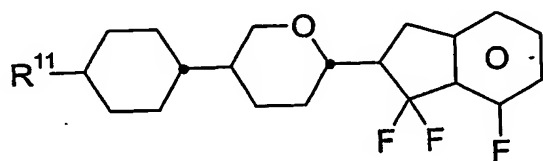
25



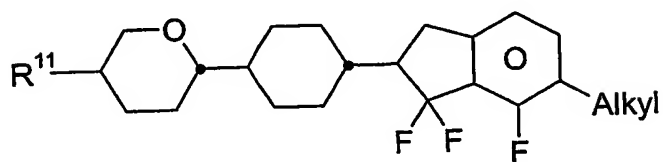
30



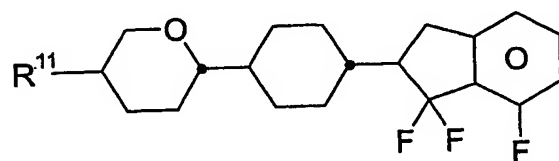
35



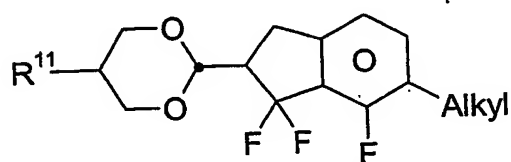
16



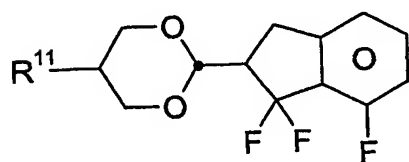
17



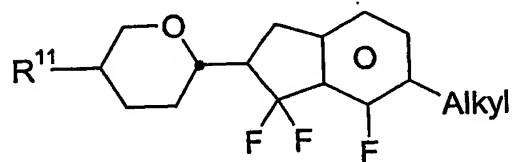
18



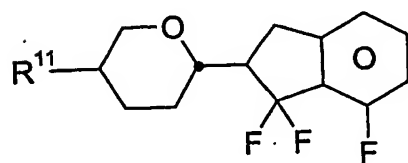
19



110

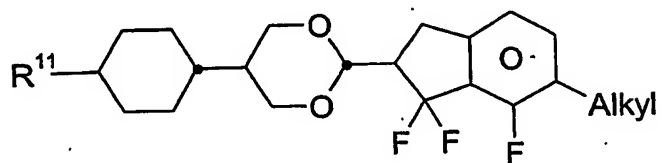


111



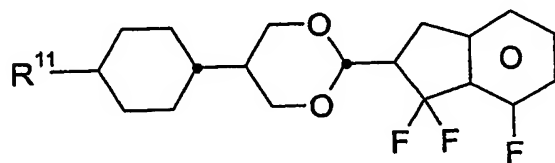
112

5



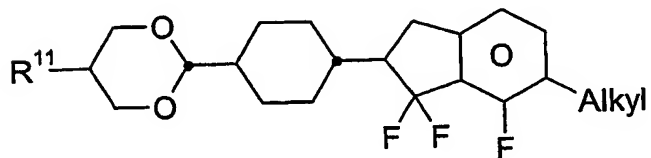
I13

10



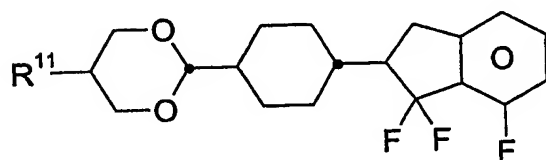
I14

15



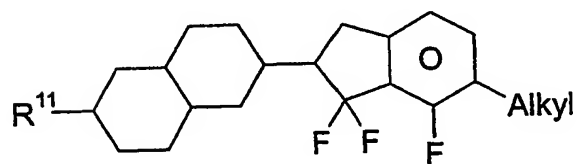
I15

20



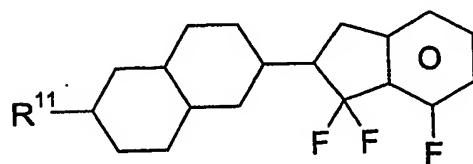
I16

25



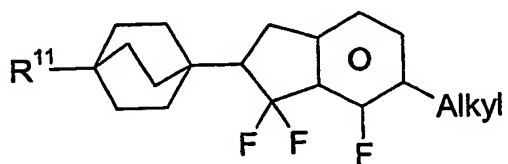
I17

30



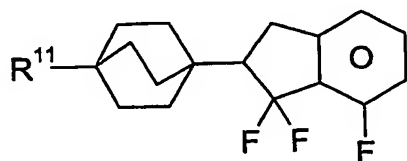
I18

35



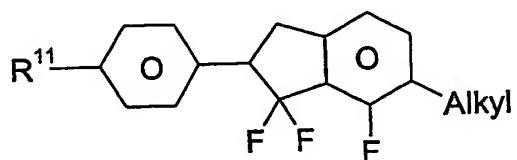
I19

5



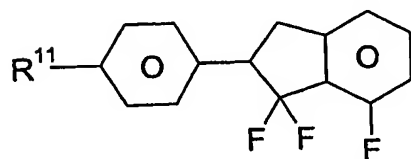
I20

10



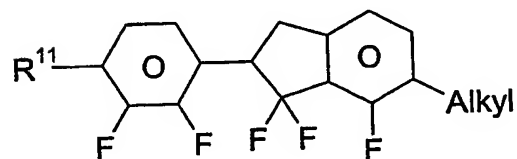
I21

15



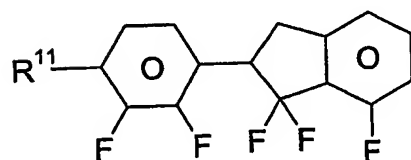
I22

20



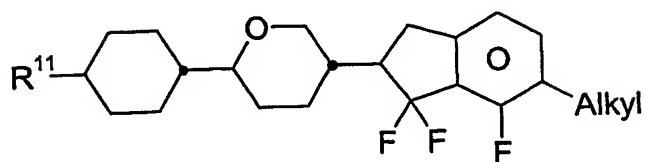
I23

25



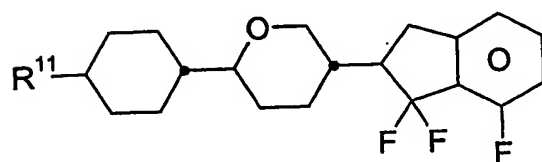
I24

30



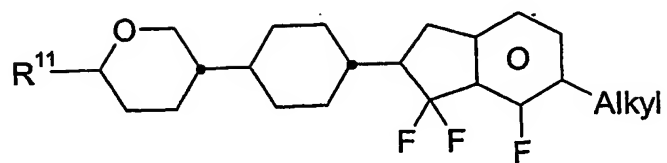
I25

35



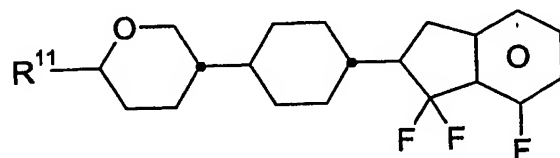
I26

5



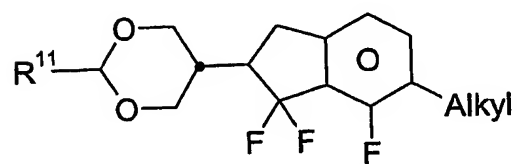
127

10



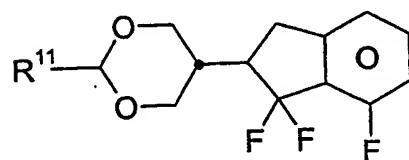
128

15



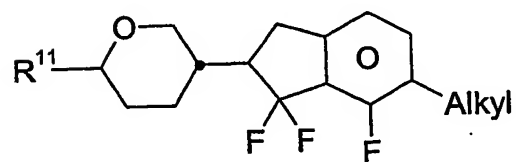
129

20



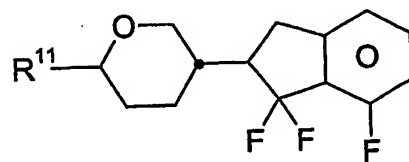
130

25



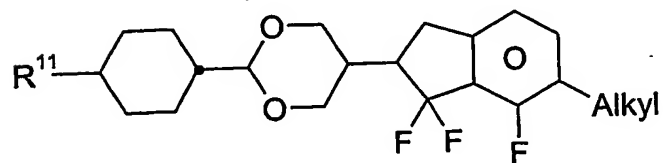
131

30

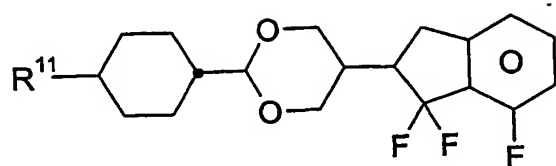


132

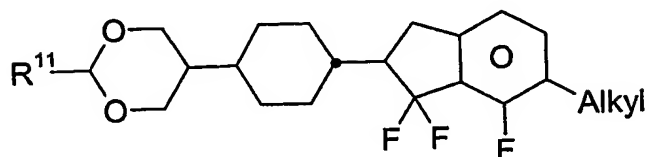
35



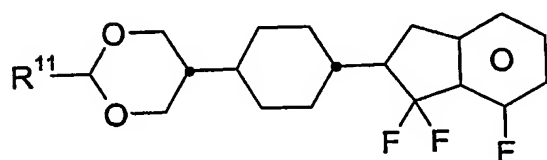
133



134

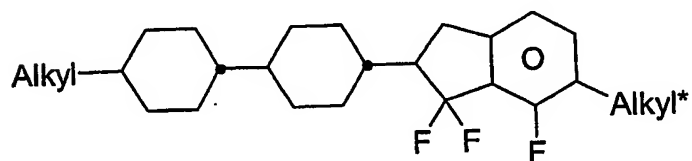
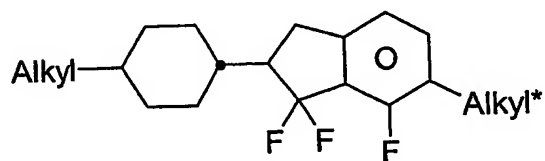


135



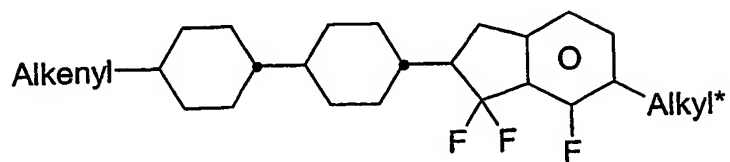
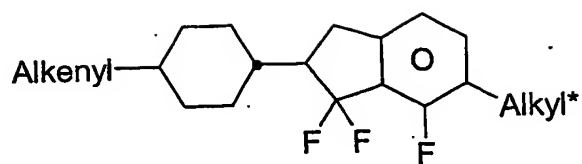
136

Besonders bevorzugte Medien enthalten eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln

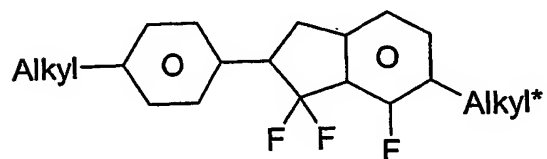


35

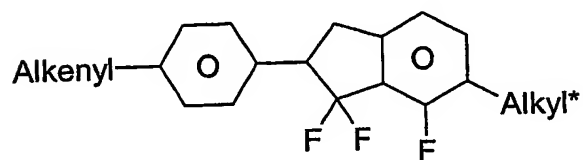
5



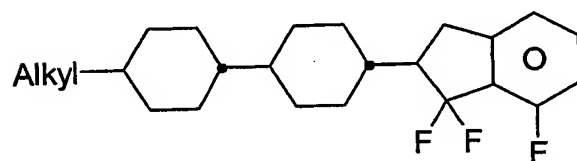
10



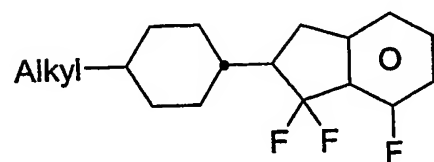
15



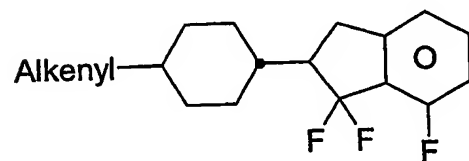
20



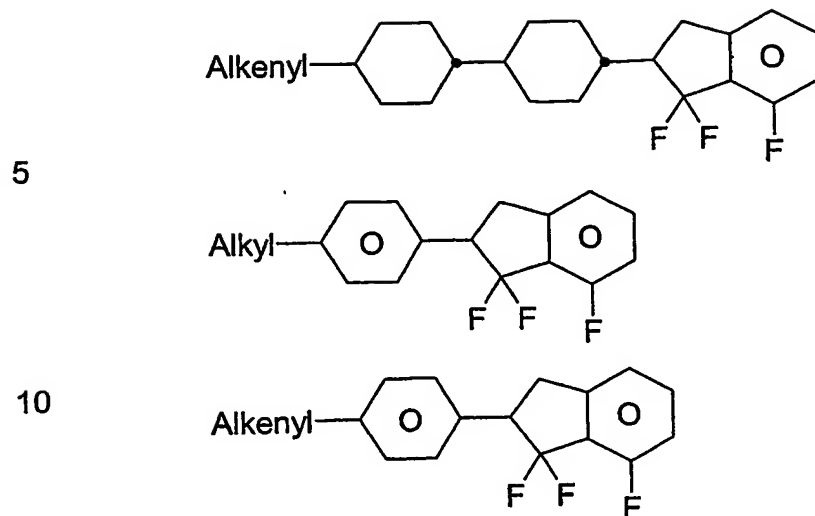
25



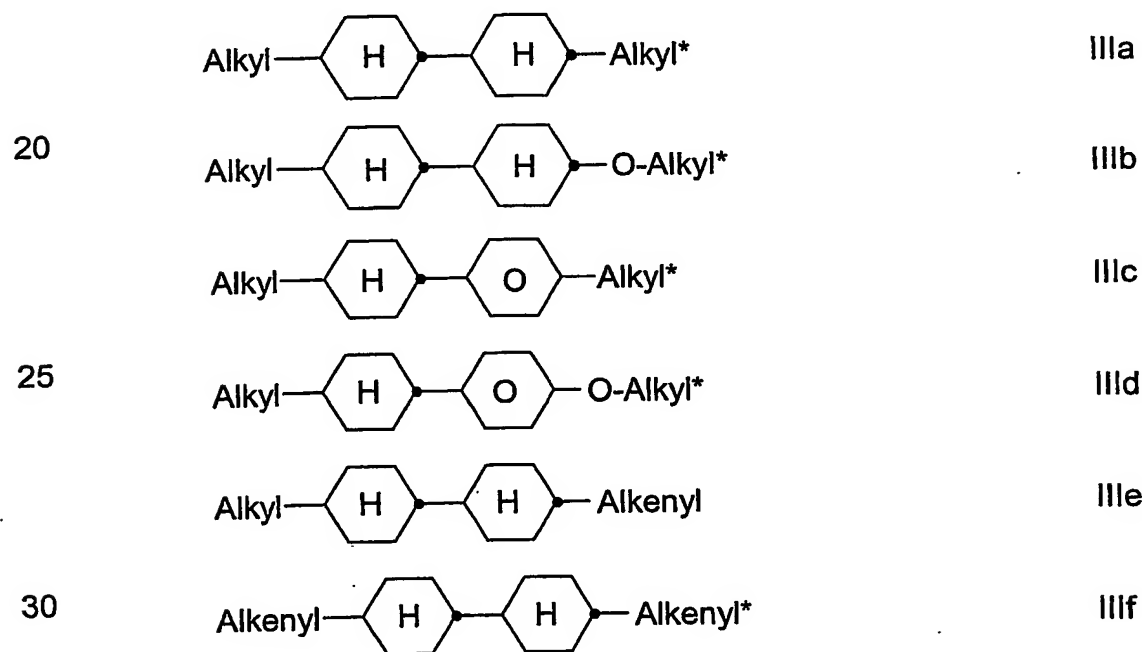
30



35



- 15 i) Flüssigkristallines Medium, welches zusätzlich eine Verbindung ausgewählt aus den Formeln IIIa bis IIIf enthält:



worin

- 35 Alkyl und Alkyl* jeweils unabhängig voneinander einen geradkettigen Alkylrest mit 1-6 C-Atomen, und

Alkenyl und
Alkenyl* jeweils unabhängig voneinander einen geradkettigen
Alkenylrest mit 2-6 C-Atomen

5

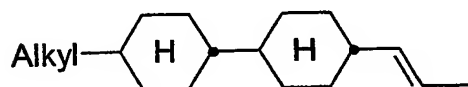
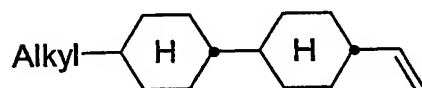
bedeuten.

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Medium mindestens
eine Verbindung der Formel IIIa, Formel IIIb und/oder Formel IIIe.

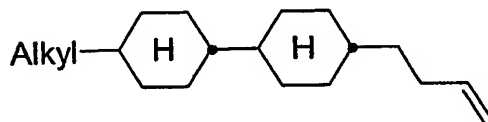
10

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formeln IIIe und IIIf werden
nachfolgend genannt:

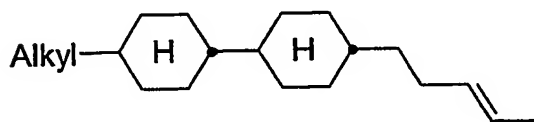
15



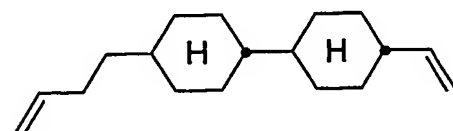
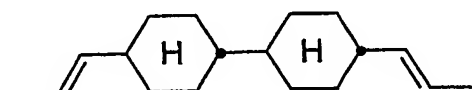
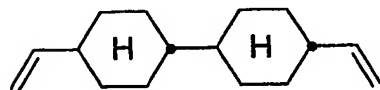
20



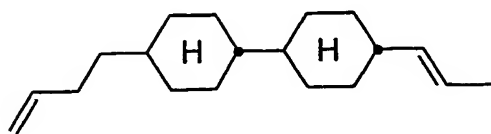
25



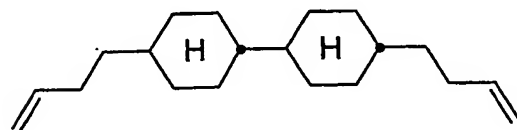
30



35



5



10

j) Flüssigkristallines Medium, welches im wesentlichen aus:

5-30 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I und

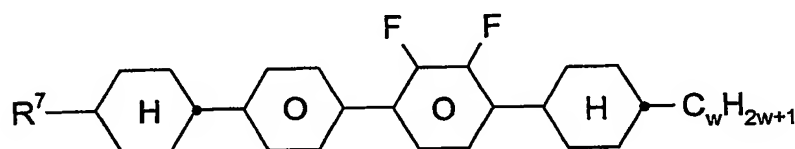
20-70 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Formeln IIA und/oder IIB

15

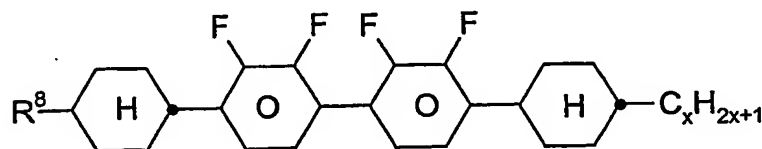
besteht.

20

k) Flüssigkristallines Medium, welches zusätzlich eine oder mehrere Vierkernverbindungen der Formeln,



25



30

worin

R^7 und R^8 jeweils unabhängig voneinander eine der in Anspruch 1 für R^1 angegebenen Bedeutung haben, und

35

w und x jeweils unabhängig voneinander 1 bis 6

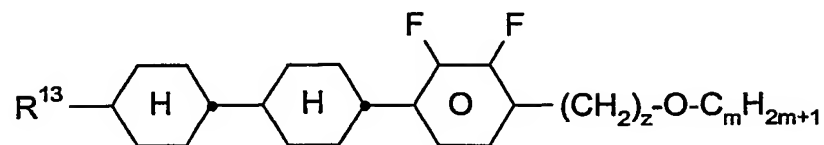
bedeuten,

enthält.

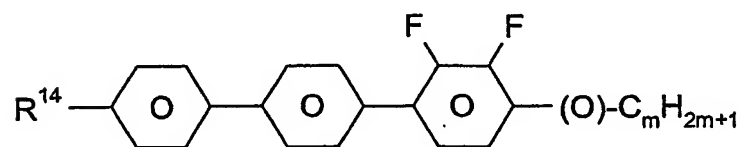
5

- I) Flüssigkristallines Medium, welches zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formeln

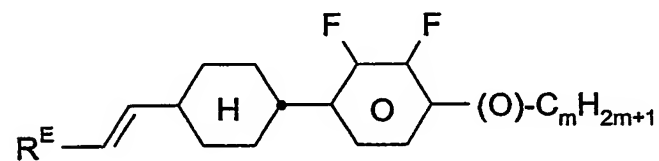
10



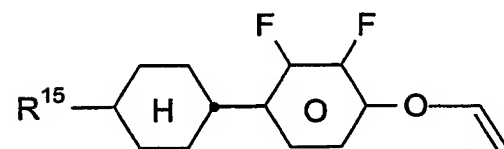
15



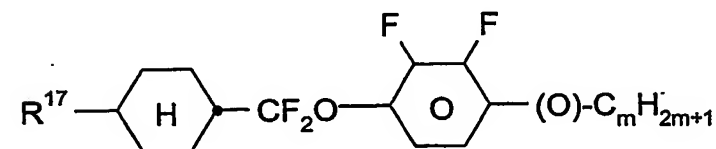
20



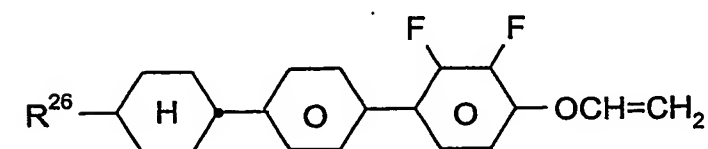
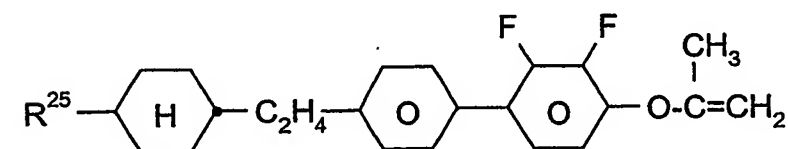
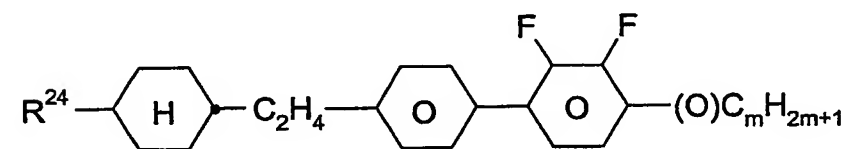
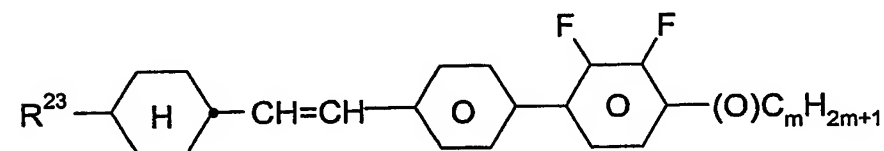
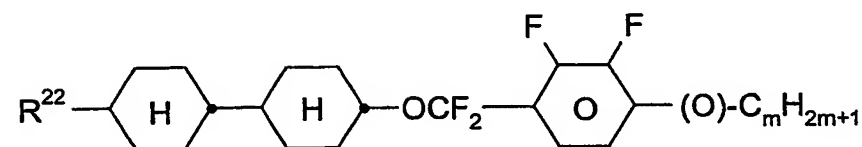
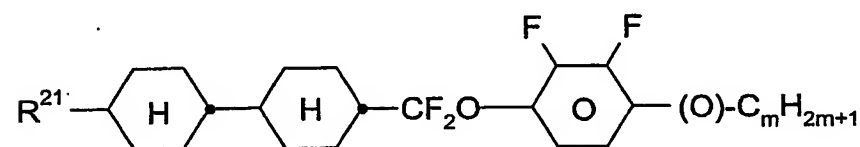
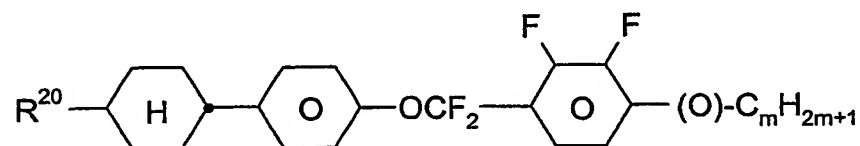
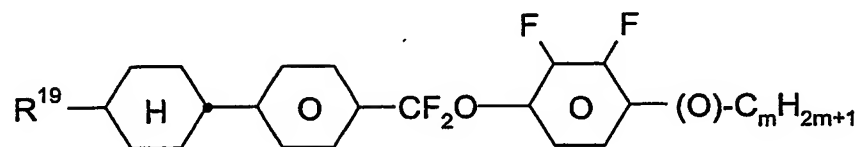
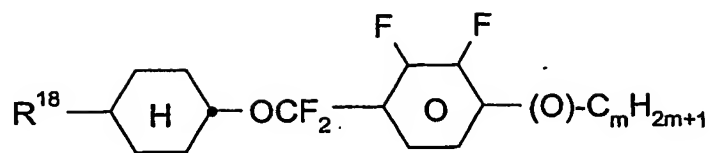
25

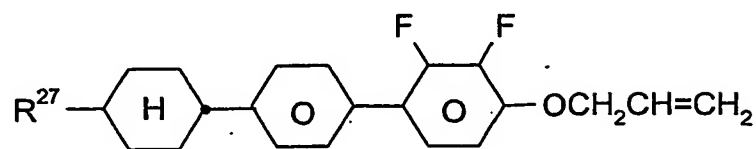


30

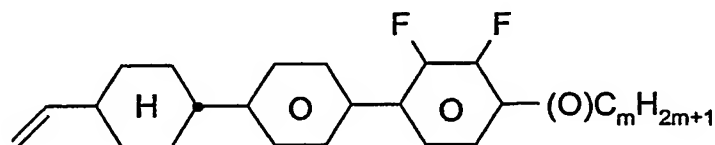


35

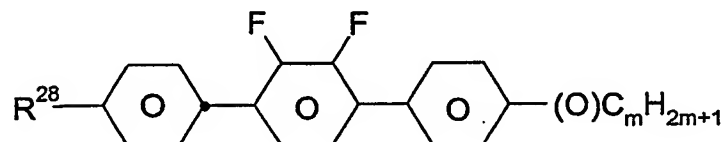




5



10



15

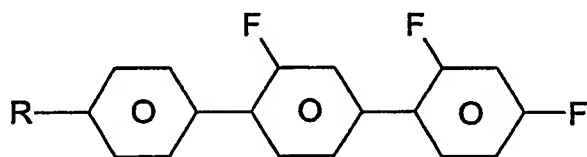
enthält,

worin R^{13} - R^{28} jeweils unabhängig voneinander, die für R^{11} angegebenen Bedeutungen haben, und z und m jeweils unabhängig voneinander 1-6 bedeuten. R^E bedeutet H, CH_3 , C_2H_5 oder $n\text{-C}_3\text{H}_7$.

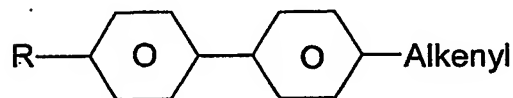
20

- m) Flüssigkristallines Medium enthaltend zusätzlich ein oder mehrere Verbindungen der Formeln,

25



30



worin R Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkylalkoxy, Alkenyloxy mit 1 bzw. 2 bis 6 C-Atomen bedeutet und Alkenyl die oben angegebene Bedeutung hat.

35

5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine elektrooptische Anzeige mit einer Aktivmatrix-Adressierung basierend auf dem ECB-Effekt, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 9 enthält.

10 Vorzugsweise weist die Flüssigkristallmischung einen nematischen Phasenbereich von mindestens 60 K und eine Fließviskosität ν_{20} von maximal $30 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bei 20 °C auf.

15 Die erfindungsgemäße Flüssigkristallmischung weist ein $\Delta\epsilon$ von etwa -0,5 bis -8,0, insbesondere von etwa -3,0 bis -6,0 auf, wobei $\Delta\epsilon$ die dielektrische Anisotropie bedeutet. Die Rotationsviskosität γ_1 ist vorzugsweise $< 150 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, insbesondere $< 140 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

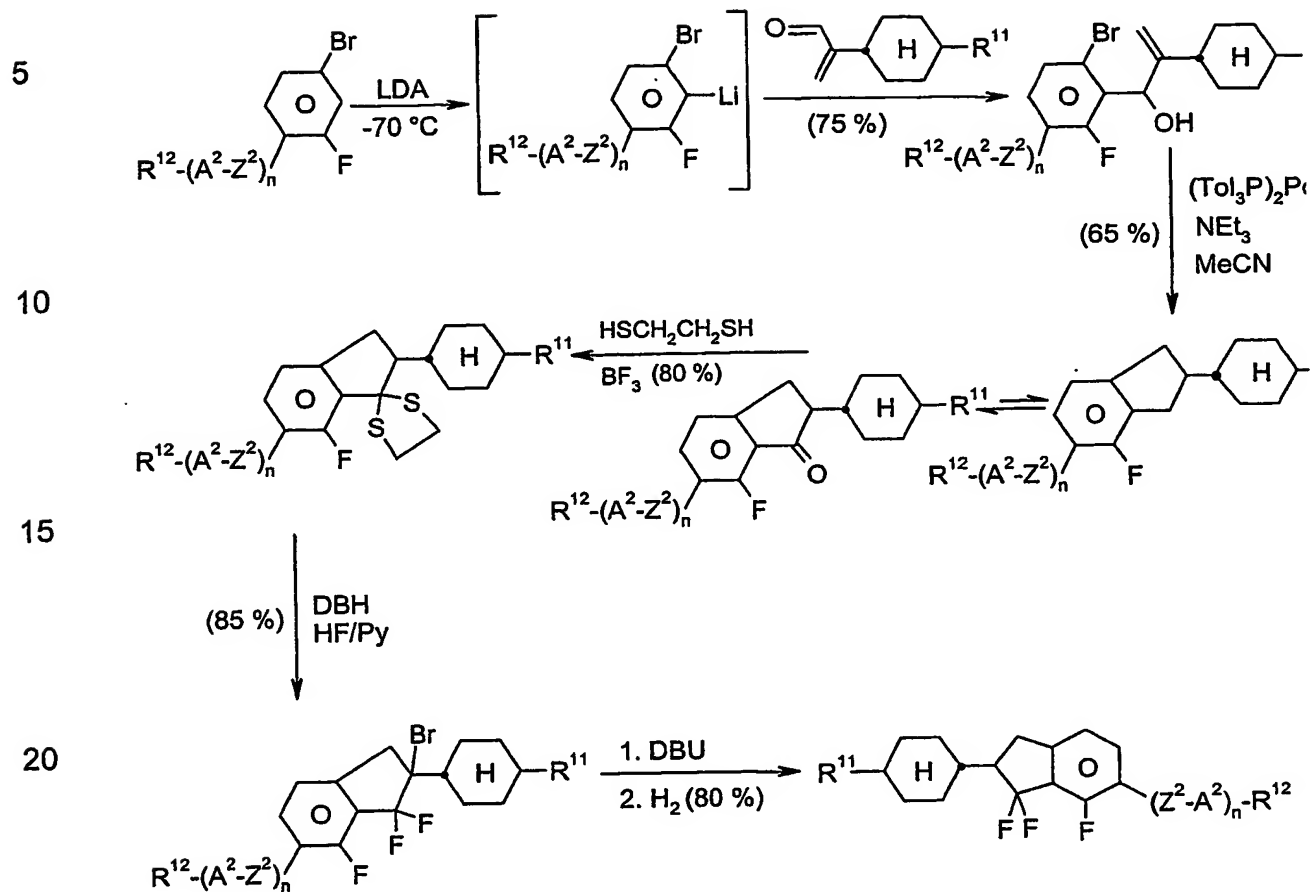
Die Doppelbrechung Δn in der Flüssigkristallmischung liegt, in der Regel, zwischen 0,07 und 0,16, vorzugsweise zwischen 0,08 und 0,11.

20 Die erfindungsgemäßen Mischungen sind für alle VA-TFT-Anwendungen geeignet, wie z.B. MVA, PVA, ASV. Weiterhin sind sie für IPS- und PALC-Anwendungen mit negativem $\Delta\epsilon$ geeignet.

25 Die Verbindungen der Formel I können beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

30

35

Schema 1

Die nematischen Flüssigkristallmischungen in den erfindungsgemäßen Anzeigen enthalten in der Regel zwei Komponenten A und B, die ihrerseits aus einer oder mehreren Einzelverbindungen bestehen.

Die Komponente A weist eine deutlich negative dielektrische Anisotropie auf und verleiht der nematischen Phase eine dielektrische Anisotropie von $\leq -0,3$. Sie enthält bevorzugt Verbindungen der Formeln I, IIA und/oder IIB.

Der Anteil der Komponente A liegt vorzugsweise zwischen 45 und 100 %, insbesondere zwischen 60 und 100 %.

Für Komponente A wird vorzugsweise eine (oder mehrere) Einzelverbindung(en) gewählt, die einen Wert von $\Delta\epsilon \leq -0,8$ haben. Dieser Wert muss umso negativer sein, je kleiner der Anteil A an der Gesamtmischung ist.

5

Die Komponente B weist eine ausgeprägte Nematogenität und eine Fließviskosität von nicht mehr als $30 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, vorzugsweise nicht mehr als $25 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, bei 20°C auf.

10

Besonders bevorzugte Einzelverbindungen der Komponente B sind extrem niedrig viskose nematische Flüssigkristalle mit einer Fließviskosität von nicht mehr als 18, vorzugsweise nicht mehr als $12 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, bei 20°C .

15

Komponente B ist monotrop oder enantiotrop nematisch, weist keine smektischen Phasen auf und kann in Flüssigkristallmischungen das Auftreten von smektischen Phasen bis zu sehr tiefen Temperaturen verhindern. Versetzt man beispielsweise eine smektische Flüssigkristallmischung mit jeweils verschiedenen Materialien mit hoher Nematogenität, so kann durch den erzielten Grad der Unterdrückung smektischer Phasen die Nematogenität dieser Materialien verglichen werden.

20

Dem Fachmann sind aus der Literatur eine Vielzahl geeigneter Materialien bekannt. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel III.

25

Daneben können diese Flüssigkristallphasen auch mehr als 18 Komponenten, vorzugsweise 18 bis 25 Komponenten, enthalten.

Vorzugsweise enthalten die Phasen 4 bis 15, insbesondere 5 bis 12, Verbindungen der Formeln I, IIA und/oder IIB und optional III.

30

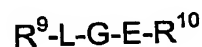
Neben Verbindungen der Formeln I, IIA und/oder IIB und III können auch noch andere Bestandteile zugegen sein, z. B. in einer Menge von bis zu 45 % der Gesamtmischung, vorzugsweise jedoch bis zu 35 %, insbesondere bis zu 10 %.

35

Die anderen Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus den nematischen oder nematogenen Substanzen, insbesondere den bekannten Substanzen, aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexan-carbonsäurephenyl- oder -cyclohexylester, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylnaphthaline, 1,4-Bis-cyclohexylbiphenyle oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren.

Die wichtigsten als Bestandteile derartiger Flüssigkristallphasen in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formel IV charakterisieren,

15

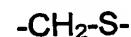
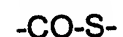
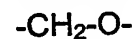
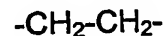
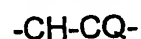
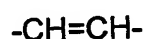


IV

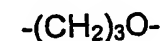
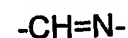
worin L und E je ein carbo- oder heterocyclisches Ringsystem aus der aus 1,4-disubstituierten Benzol- und Cyclohexanringen, 4,4'-disubstituierten Biphenyl-, Phenylcyclohexan- und Cyclohexylcyclohexansystemen, 2,5-disubstituierten Pyrimidin- und 1,3-Dioxanringen, 2,6-disubstituierten Naphthalin, Di- und Tetrahydronaphthalin, Chinazolin und Tetrahydrochinazolin gebildeten Gruppe,

25

G



30



35

5 oder eine C-C-Einfachbindung, Q Halogen, vorzugsweise Chlor, oder -CN, und R⁹ und R¹⁰ jeweils Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkanoyloxy oder Alkoxy-carbonyloxy mit bis zu 18, vorzugsweise bis zu 8 Kohlenstoffatomen, oder einer dieser Reste auch CN, NC, NO₂, NCS, CF₃, OCF₃, F, Cl oder Br bedeuten.

10 Bei den meisten dieser Verbindungen sind R⁹ und R¹⁰ voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist eine Alkyl- oder Alkoxygruppe ist. Auch andere Varianten der vorgesehenen Substituenten sind gebräuchlich. Viele solcher Substanzen oder auch Gemische davon sind im Handel erhältlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden herstellbar.

15 Es versteht sich für den Fachmann von selbst, dass die erfindungsgemäße VA-, IPS- oder PALC-Mischung auch Verbindungen enthalten kann, worin beispielsweise H, N, O, Cl, F durch die entsprechenden Isotope ersetzt sind.

20 Der Aufbau der erfindungsgemäßen Flüssigkristallanzeigen entspricht der üblichen Geometrie, wie sie z.B. in EP-OS 0 240 379, beschrieben wird.

25 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent; alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

30 Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen neben den Verbindungen der Formeln I eine oder mehrere Verbindungen der nachfolgend genannten Verbindungen.

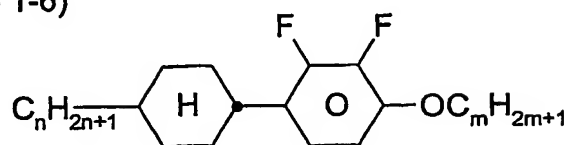
35

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

(n, m = 1-6; z = 1-6)

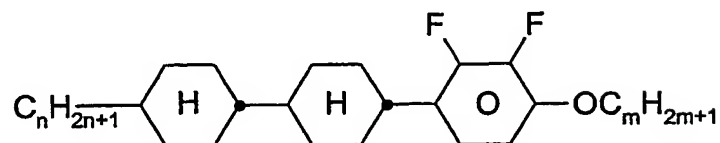
5

CY-n-Om



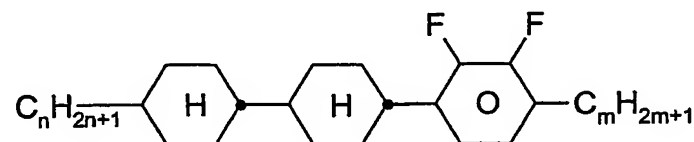
10

CCY-n-Om



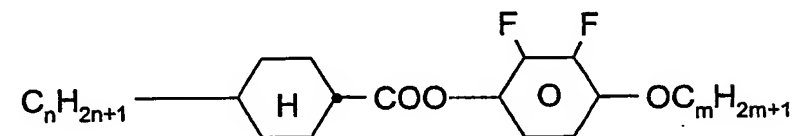
15

CCY-n-m



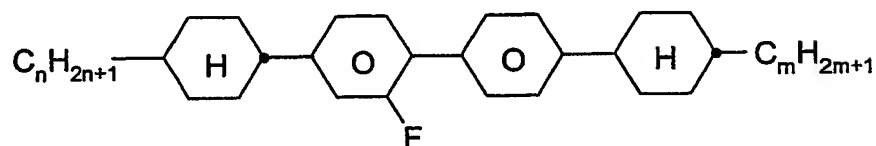
20

D-nOmFF



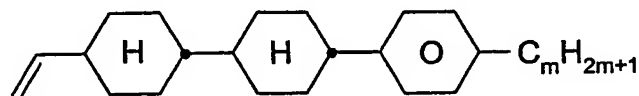
25

CBC-nmF



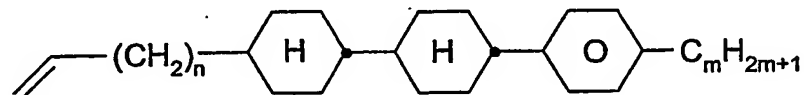
30

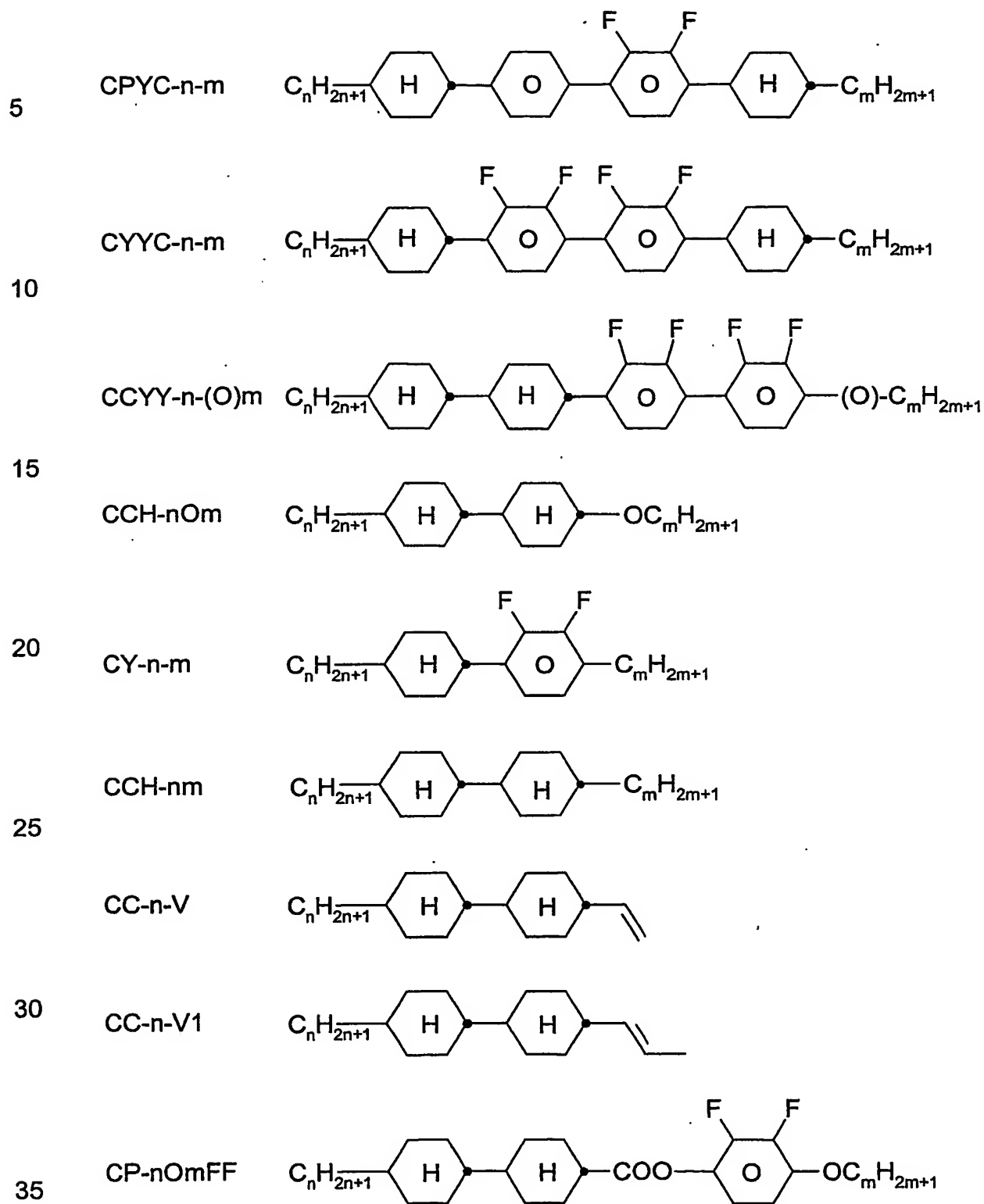
CCP-V-m



35

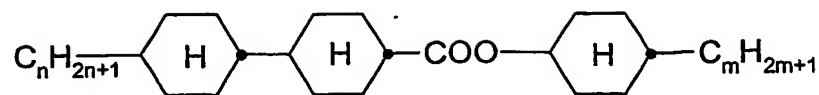
CCP-Vn-m





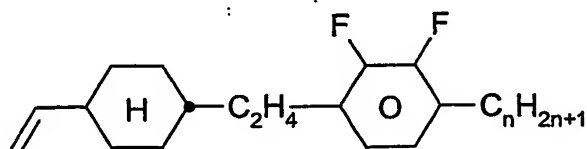
5

CH-nm

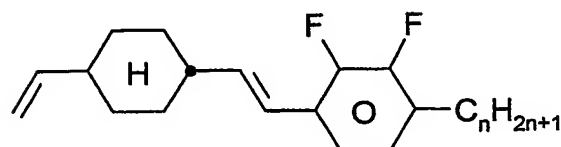


10

CEY-V-n

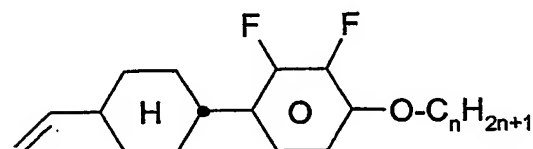


CVY-V-n



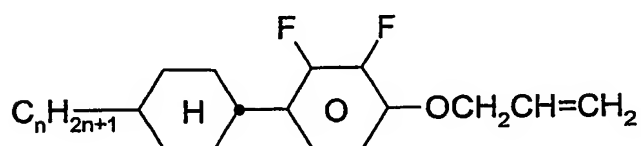
15

CY-V-On



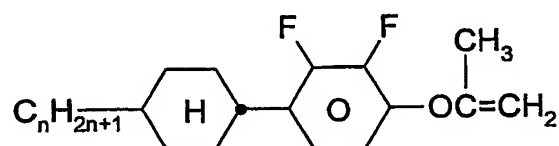
20

CY-n-O1V



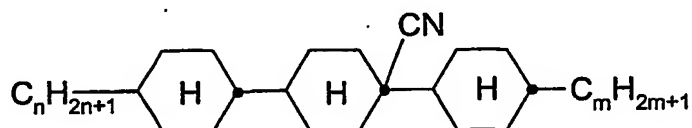
25

CY-n-OC(CH3)=CH2

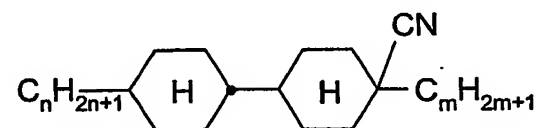


30

BCN-nm

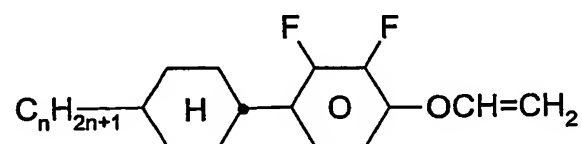


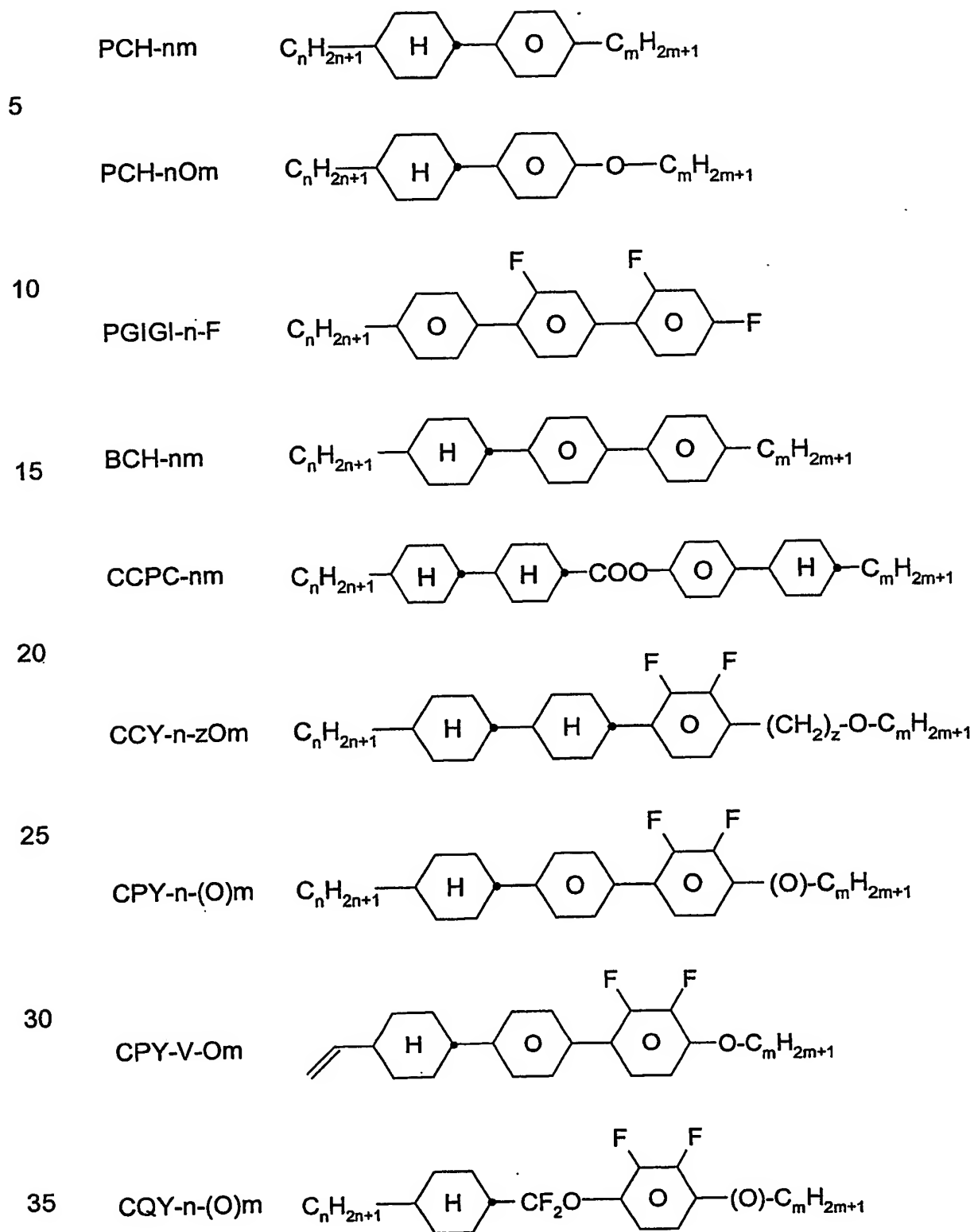
CCN-nm

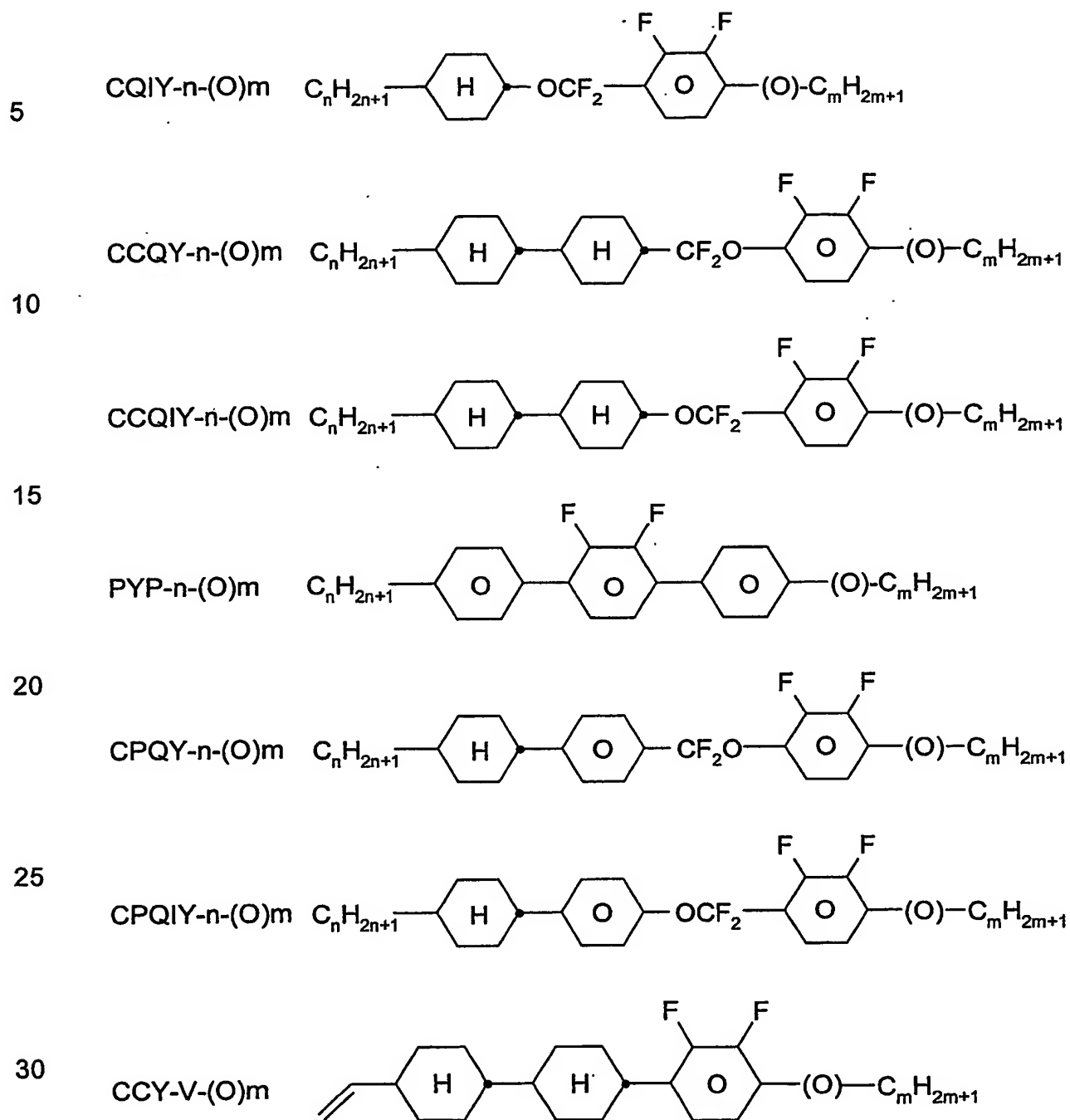


35

CY-n-OV







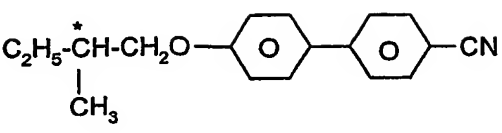
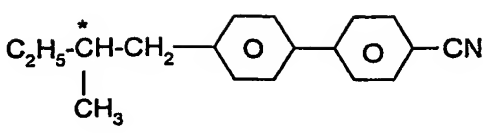
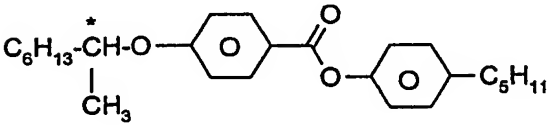
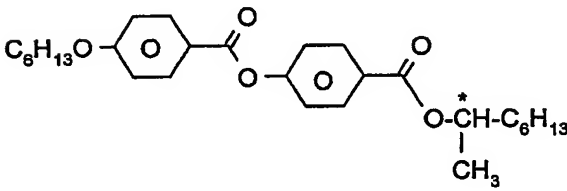
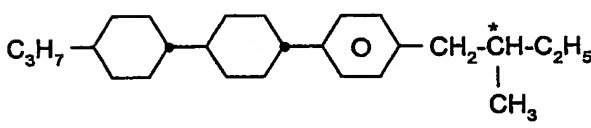
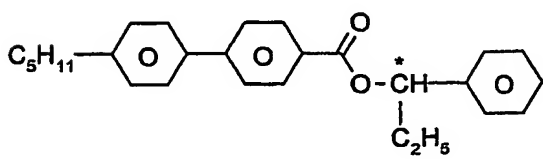
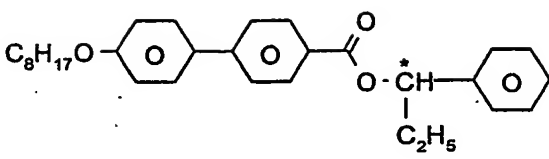
Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Flüssigkristallmischungen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel wird die gewünschte Menge der in geringerer Menge verwendeten Komponenten in der den Hauptbestandteil ausmachenden Komponenten gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Es ist auch möglich, Lösungen der Komponenten in einem organischen Lösungsmittel, z.B. in Aceton, Chloroform oder Methanol, zu mischen und das Lösungsmittel nach Durchmischung wieder zu entfernen, beispielsweise durch Destillation.

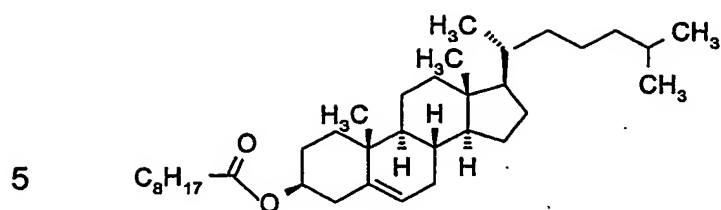
Die Dielektrika können auch weitere, dem Fachmann bekannte und in der Literatur beschriebene Zusätze, wie z. B. UV-Absorber, Antioxidantien, Radikalfänger, enthalten. Beispielsweise können 0-15 % pleochroitische Farbstoffe, Stabilisatoren oder chirale Dotierstoffe zugesetzt werden.

Beispielsweise können 0-15 % pleochroitische Farbstoffe zugesetzt werden, ferner Leitsalze, vorzugsweise Ethyldimethyldodecylammonium-4-hexoxybenzoat, Tetrabutylammoniumtetraphenylboranat oder Komplexsalze von Kronenethern (vgl. z.B. Haller et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. Band 24, Seiten 249- 258 (1973)) zur Verbesserung der Leitfähigkeit oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen. Derartige Substanzen sind z. B. in den DE-OS 22 09 127, 22 40 864, 23 21 632, 23 38 281, 24 50 088, 26 37 430 und 28 53 728 beschrieben.

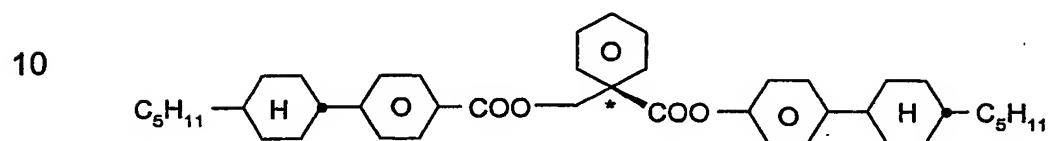
In der Tabelle A werden mögliche Dotierstoffe angegeben, die den erfindungsgemäßen Mischungen zugesetzt werden können. Sofern die Mischungen einen Dotierstoff enthalten, wird er in Mengen von 0,01-4 Gew.%, vorzugsweise 0,1-1,0 Gew.%, eingesetzt.

Tabelle A

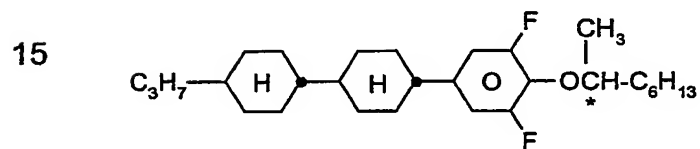
5		
	C 15	CB 15
10		
	CM 21	
15		
	R/S-811	
25		
	CM 44	
30		
	CM 45	CM 47



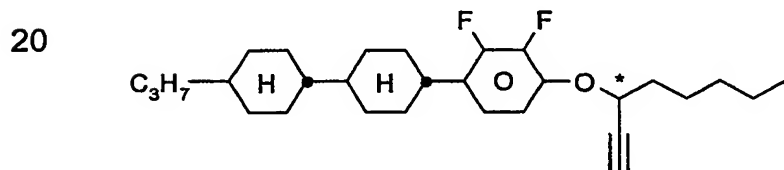
CN



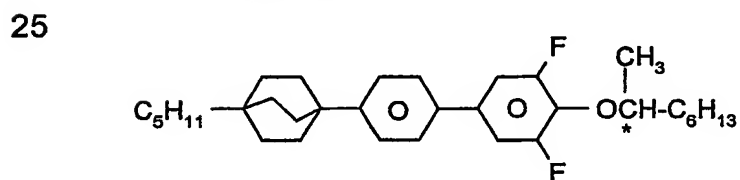
R/S-1011



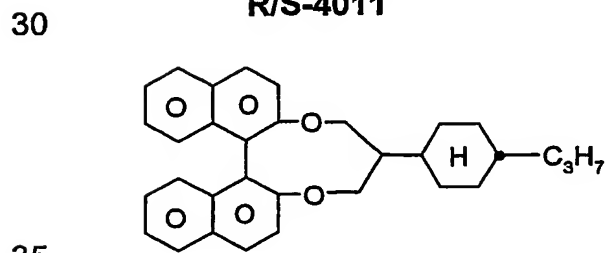
R/S-2011



R/S-3011



R/S-4011



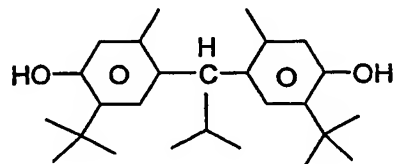
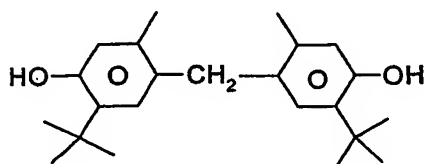
35

R/S-5011

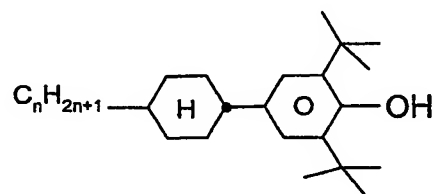
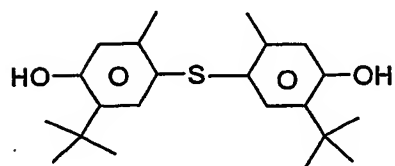
Stabilisatoren, die beispielsweise den erfindungsgemäßen Mischungen zugesetzt werden können, werden nachfolgend in Tabelle B genannt.

5 **Tabelle B**
(n = 1-12)

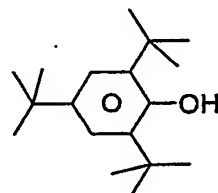
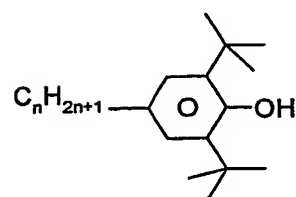
10



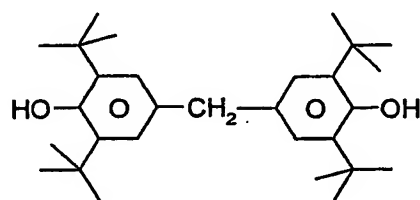
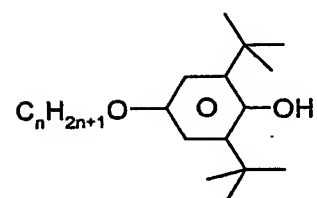
15



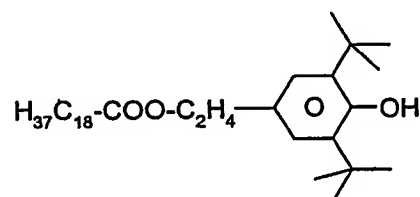
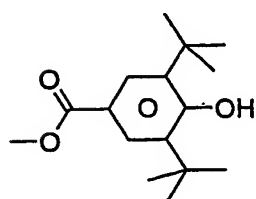
20



25

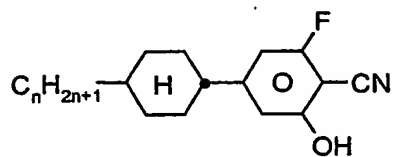


30

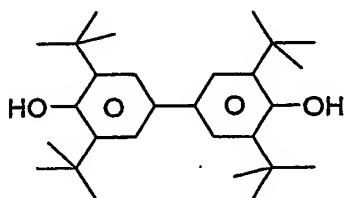


35

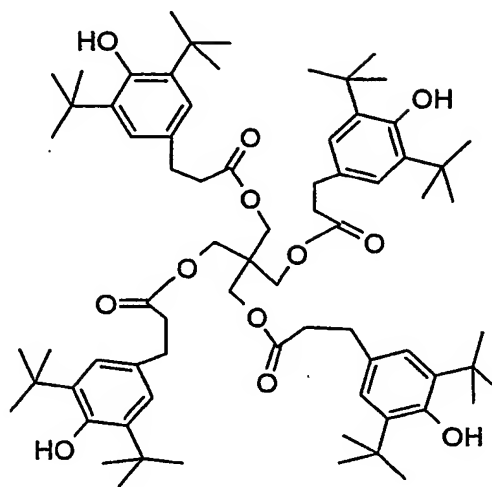
5



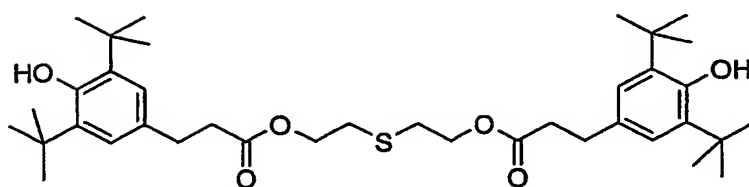
10



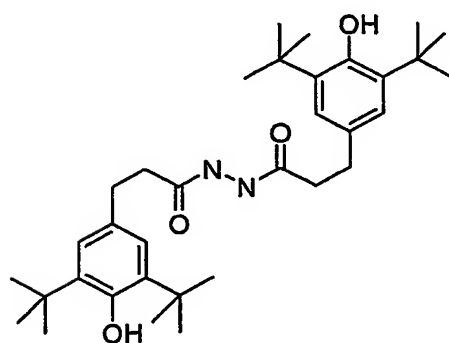
15



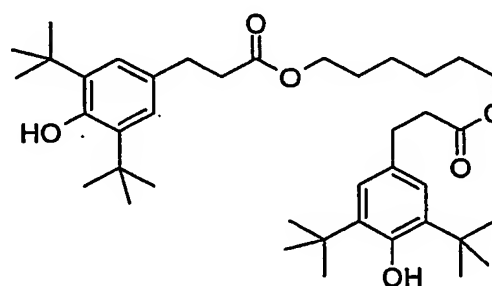
20



25

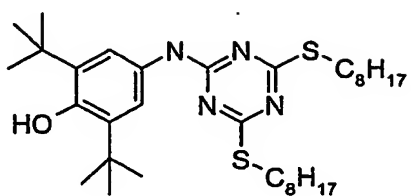


30

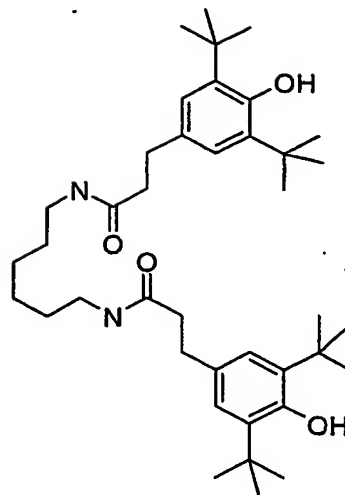


35

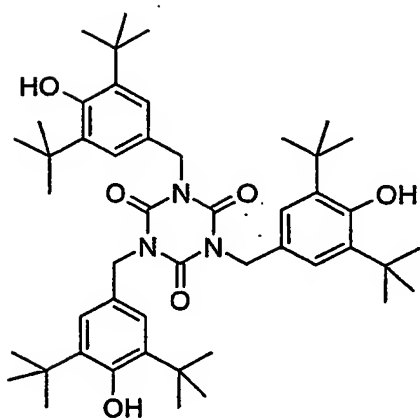
5



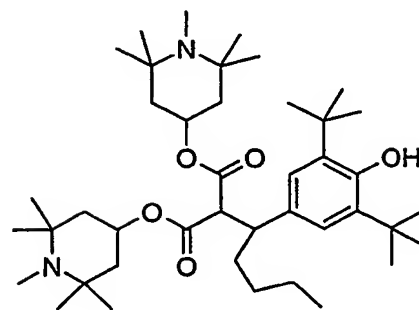
10



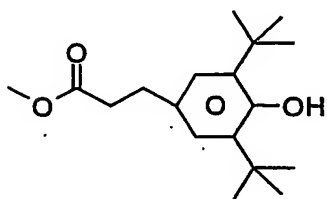
15



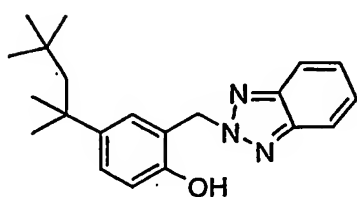
20



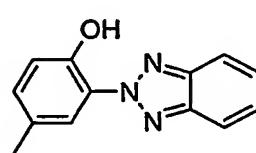
25



30

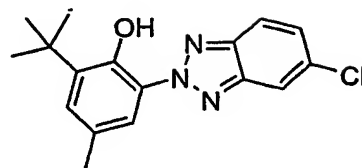
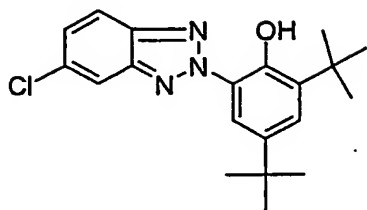


35

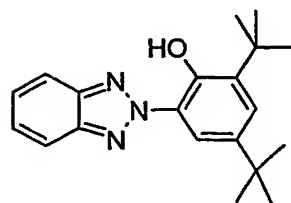
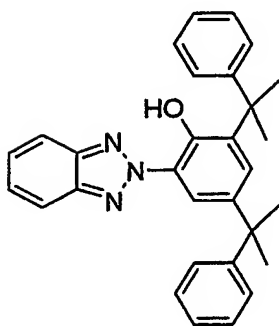


- 37 -

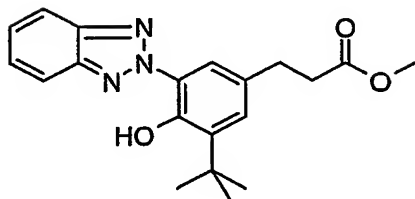
5



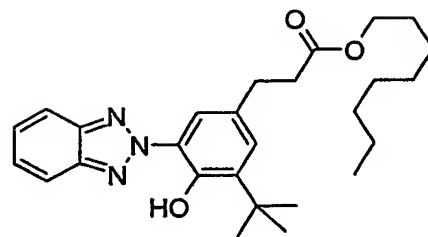
10



15



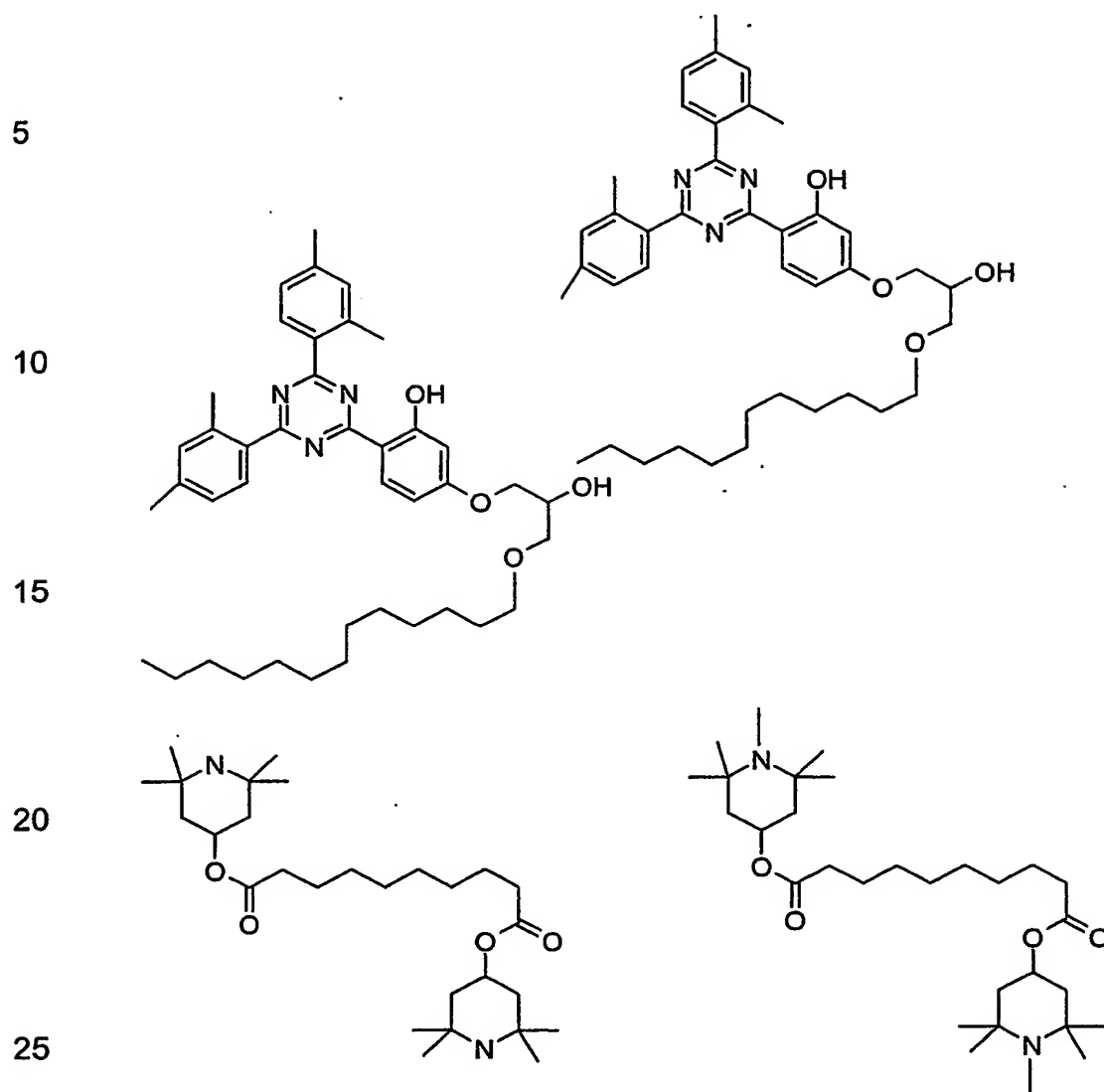
20



25

30

35



Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten

30

V₀ **Schwellenspannung, kapazitiv [V] bei 20 °C**

Δn die optische Anisotropie gemessen bei 20 °C und 589 nm

$\Delta\epsilon$ die dielektrische Anisotropie bei 20 °C und 1 kHz

35 cp. Klärpunkt [°C]

γ_1 Rotationsviskosität gemessen bei 20 °C [mPa·s]

LTS Low temperature stability, bestimmt in Testzellen

5

Die zur Messung der Schwellenspannung verwendete Anzeige weist zwei planparallele Trägerplatten im Abstand von 20 µm und Elektroden-schichten mit darüberliegenden Orientierungsschichten aus SE-1211 (Nissan Chemicals) auf den Innenseiten der Trägerplatten auf, welche

10

eine homöotrope Orientierung der Flüssigkristalle bewirken.

15

20

25

30

35

MischungsbeispieleVergleichsbeispiel 1

5

CY-3-O2

19,0 %

Klärpunkt [°C]:

74,5

CY-5-O2

12,0 %

 Δn [589 nm, 20 °C]:

+0,0815

CCY-3-O3

7,0 %

 ϵ_{11} [1 kHz, 20 °C]:

3,6

CCY-4-O2

7,0 %

 $\Delta \epsilon$ [1 kHz, 20 °C]:

-3,6

10

CPY-2-O2

7,0 %

 γ_1 [mPa·s, 20 °C]:

102

CC-5-V

20,0 %

 V_0 [V]

2,12

CC-3-V1

12,0 %

LTS bei -30 °C:

nematisch
> 1000 h

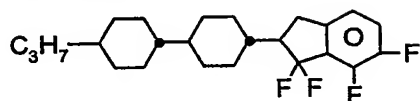
CCP-V-1

5,0 %

CCH-35

5,0 %

15



6,0 %

Beispiel M1

20

CY-3-02

10,00 %

Klärpunkt [°C]:

74,0

CY-5-02

11,00 %

 $\Delta \epsilon$ [589 nm, 20 °C]:

-3,6

CCY-3-02

8,00 %

 γ_1 [mPa·s, 20 °C]:

98

CCY-4-02

7,00 %

 V_0 [V]

2,11

25

CPY-2-02

7,00 %

CC-5-V

19,00 %

CC-3-V1

12,00 %

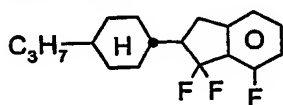
CCP-V-1

6,00 %

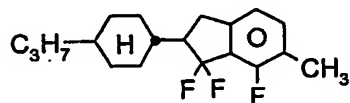
CCH-35

6,00 %

30



7,00 %

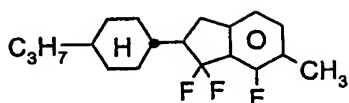


7,00 %

35

Beispiel M2

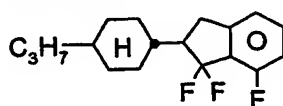
5	CY-3-02	11,00 %	Klärpunkt [°C]:	+84,5
	CY-5-02	12,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	+0,0817
	CCY-3-02	8,00 %	ϵ_{II} [1 kHz, 20 °C]:	3,5
	CCY-3-03	12,00 %	$\Delta \epsilon$ [1 kHz, 20 °C]:	-3,9
	CCY-4-02	12,00 %	γ_1 [mPa·s, 20 °C]:	129
10	CPY-2-02	3,00 %	V_0 [V]	2,17
	CC-5-V	20,00 %		
	CC-3-V1	12,00 %		
	CCH-35	4,00 %		
		6,00 %		



15

Beispiel M3

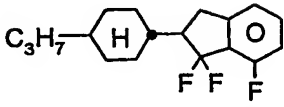
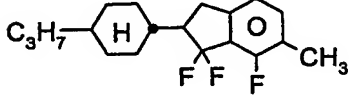
20	CY-3-04	12,00 %	Klärpunkt [°C]:	75,0
	CY-5-02	12,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,0948
	CY-5-04	12,00 %	$\Delta \epsilon$ [1 kHz, 20 °C]:	-4,8
	CCY-3-02	12,00 %	γ_1 [mPa·s, 20 °C]:	178
	CCY-4-02	8,00 %	V_0 [V]	1,84
25	CPY-2-02	5,00 %		
	CPY-3-02	6,00 %		
	CC-5-V	10,00 %		
	CC-3-V1	6,00 %		
	BCH-32	8,00 %		



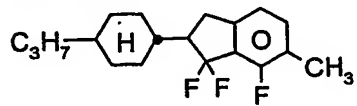
30

35

Beispiel M4

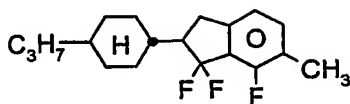
5	CY-3-04	16,00 %	Klärpunkt [°C]:	74,0
	CY-5-02	6,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,0960
	CY-5-04	10,00 %	$\Delta \epsilon$ [1 kHz, 20 °C]:	-4,8
		8,00 %	γ_1 [mPa·s, 20 °C]:	171
10		8,00 %	V_0 [V]:	1,85
	CCY-3-02	9,00 %		
	CPY-3-02	7,00 %		
	CCY-2-1	8,00 %		
15	CCY-3-1	7,00 %		
	CC-3-V1	13,00 %		
	BCH-32	8,00 %		

Beispiel M5

20	CY-5-O2	6,00 %	Klärpunkt [°C]:	84,5
	CCY-3-O3	12,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,0852
	CCY-4-O2	11,00 %	ϵ_{II} [1 kHz, 20 °C]:	3,4
	CPY-2-O2	10,00 %	$\Delta \epsilon$ [1 kHz, 20 °C]:	-3,1
25	CPY-3-O2	5,00 %	γ_1 [mPa·s, 20 °C]:	110
	CC-4-V	20,00 %	V_0 [V]:	2,28
	CC-3-V1	9,00 %		
	CCH-34	3,00 %		
30	PCH-301	4,00 %		
	CCH-301	8,00 %		
		12,00 %		

Beispiel M6

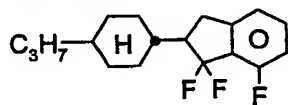
5	CY-3-O2	14,00 %	Klärpunkt [°C]:	85,0
	CY-5-O2	6,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,0850
	CCY-3-O2	7,00 %	ϵ_{II} [1 kHz, 20 °C]:	3,6
	CCY-3-O3	12,00 %	$\Delta \epsilon$ [1 kHz, 20 °C]:	-4,2
	CCY-4-O2	12,00 %	γ_1 [mPa·s, 20 °C]:	142
10	CPY-2-O2	5,00 %	V_0 [V]:	2,08
	CC-5-V	20,00 %		
	CC-3-V1	8,00 %		
	CCH-35	6,00 %		
		10,00 %		



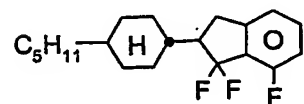
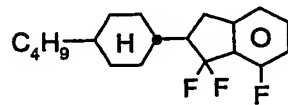
15

Beispiel M7

20	CY-3-O2	5,00 %	Klärpunkt [°C]:	83,0
	CCY-3-O2	3,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,0837
	CCY-3-O3	12,00 %	ϵ_{II} [1 kHz, 20 °C]:	3,5
	CCY-4-O2	10,00 %	$\Delta \epsilon$ [1 kHz, 20 °C]:	-3,8
	CPY-2-O2	11,00 %	γ_1 [mPa·s, 20 °C]:	140
25	CC-5-V	20,00 %	V_0 [V]:	2,03
	CC-3-V1	12,00 %		
	CCH-35	5,00 %		
		5,00 %		



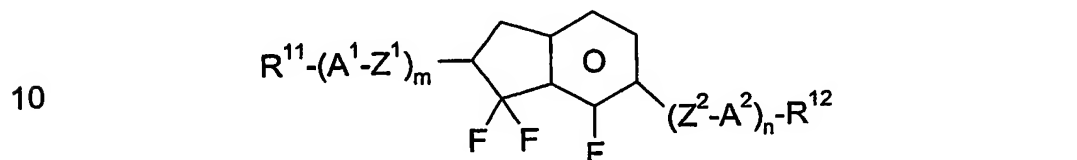
30




35

Patentansprüche

1. Flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit negativer dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Verbindung der Formel I,



worin

- 15 R^{11} und R^{12} jeweils unabhängig voneinander H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF_3 oder mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit bis zu 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-,
- 20 , $-C\equiv C-$, $-OC-O-$, oder $-O-CO-$ so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

25

A^1 und A^2 jeweils unabhängig voneinander

30

- a) einen 1,4-Cyclohexenyl- oder 1,4-Cyclohexylenrest, worin eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O- oder -S- ersetzt sein können,
- b) einen 1,4-Phenylrest, worin eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

35

- 45 -

- c) einen Rest aus der Gruppe Piperidin-1,4-diyl-,
1,4-Bicyclo[2,2,2]-octylen-, einen Naphthalin-2,6-
diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl, 1,2,3,4-
Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl, Phenanthren-2,7-
diyl, Fluoren-2,7-diyl,

wobei die Reste a), b) und c) ein oder mehrfach
durch Halogenatome substituiert sein können,

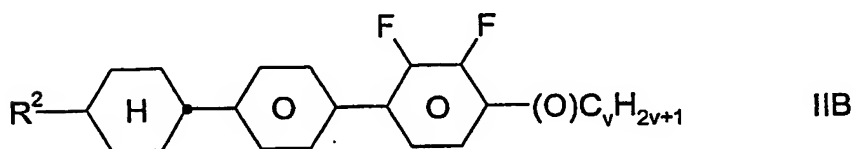
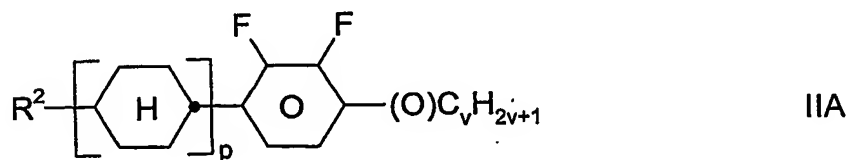
Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$,
 $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
 $-(\text{CH}_2)_4-$, $-\text{C}_2\text{F}_4-$, $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$,
 $-\text{CH}=\text{CF}-$, $-\text{CF}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ oder eine
Einfachbindung, und

m und n jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2, wobei
 $m + n \geq 1$ ist,

bedeuten,


enthält.

2. Flüssigkristallines Medium nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, dass es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der
Formeln IIA und/oder IIB:



worin

R^2

einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF_3 oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit bis zu 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-O-$, $-S-$, , $-C\equiv C-$, $-CO-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$ oder $-O-CO-O-$ so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

p

1 oder 2, und

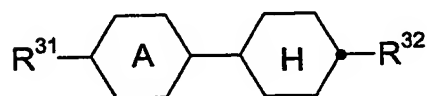
v

1 bis 6

bedeutet,

enthält.

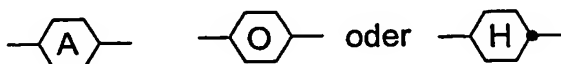
3. Flüssigkristallines Medium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel III,



III

worin

R^{31} und R^{32} jeweils unabhängig voneinander einen geradkettigen Alkyl-, Alkenyl-, Alkylalkoxy- oder Alkoxyrest mit bis zu 12 C-Atomen bedeuten, und



bedeuten,

enthält.

5

4. Flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es ein, zwei, drei, vier oder mehr Verbindungen der Formel I enthält.

10

5. Flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Verbindungen der Formel I im Gesamtgemisch mindestens 5 Gew.-% beträgt.

15

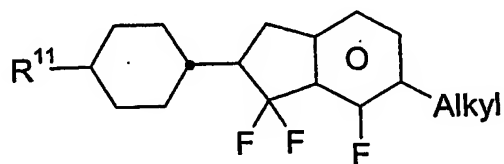
6. Flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Verbindungen der Formeln IIA und/oder IIB im Gesamtgemisch mindestens 20 Gew.-% beträgt.

20

7. Flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Verbindungen der Formel III im Gesamtgemisch mindestens 5 Gew.-% beträgt.

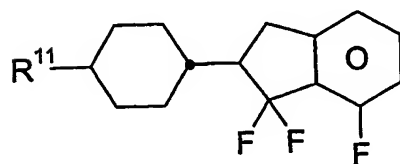
25

8. Flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Verbindung ausgewählt aus den Formeln I1 bis I36,



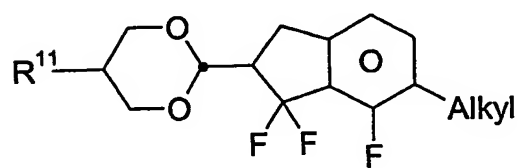
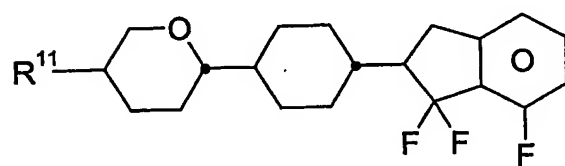
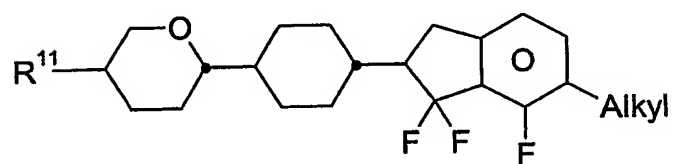
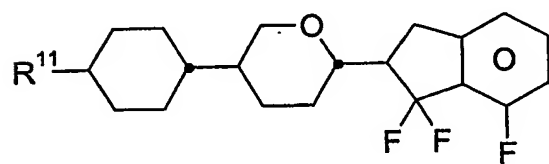
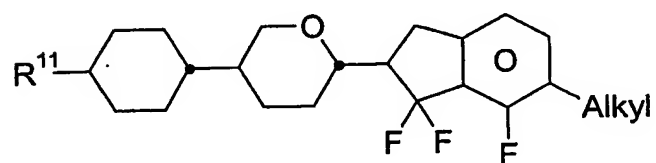
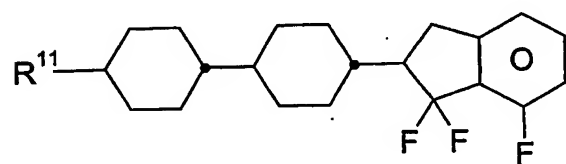
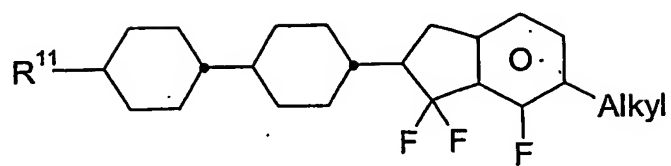
I1

30

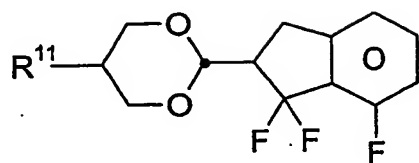


I2

35

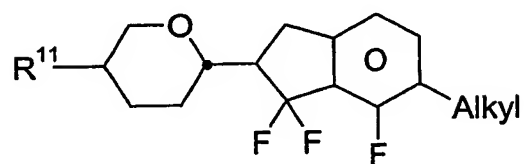


5



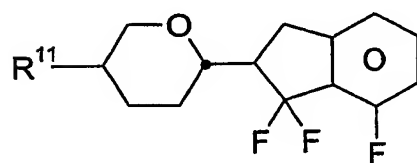
I10

10



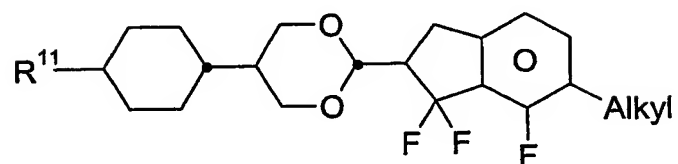
I11

15



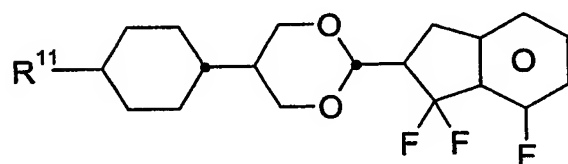
I12

20



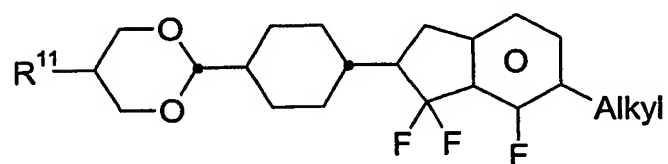
I13

25



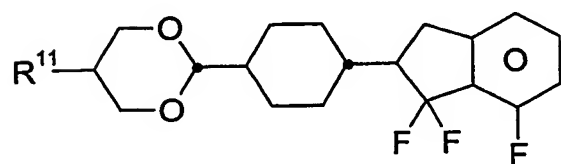
I14

30

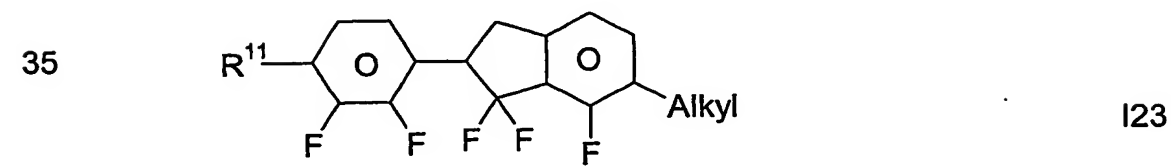
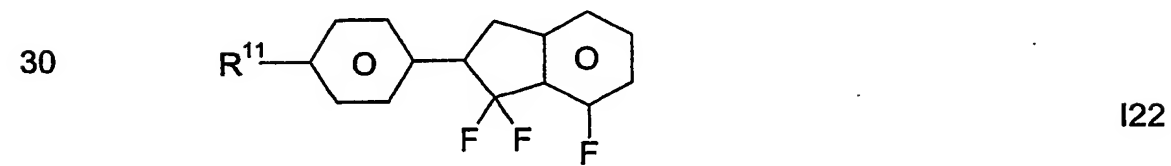
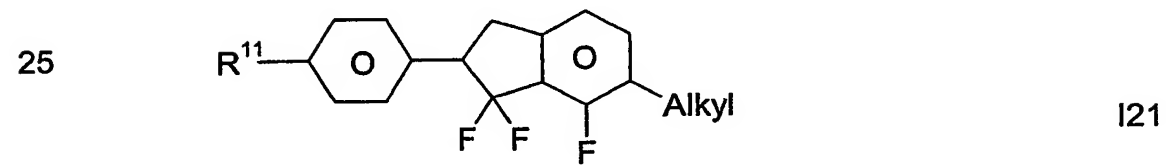
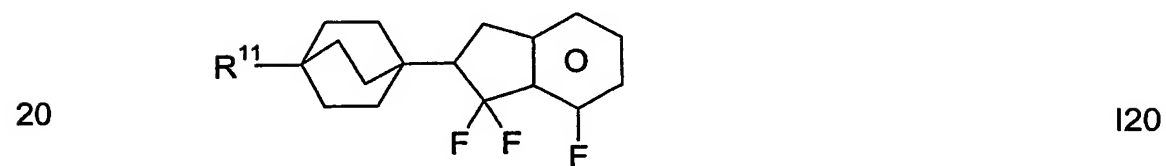
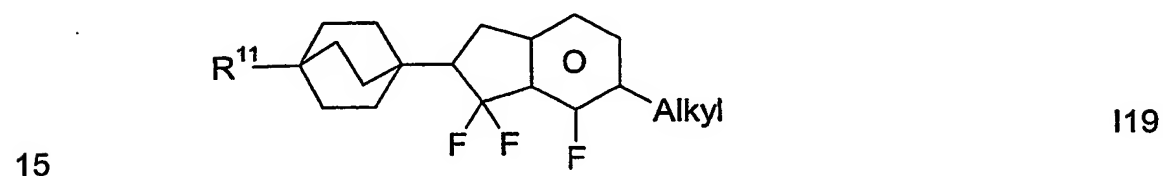
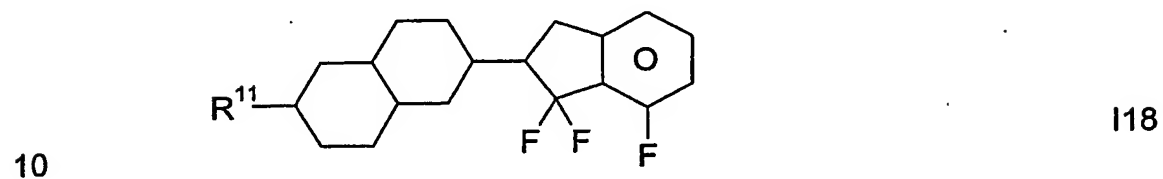
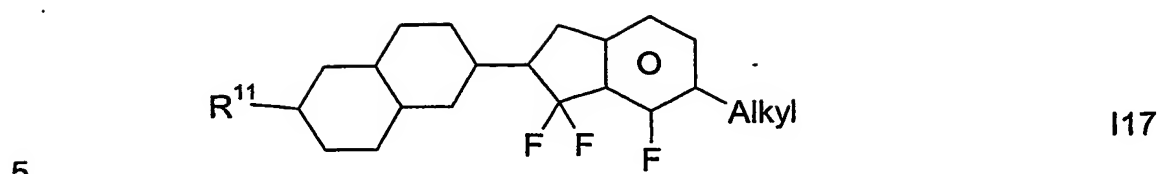


I15

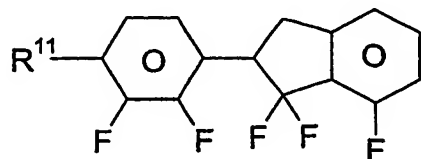
35



I16

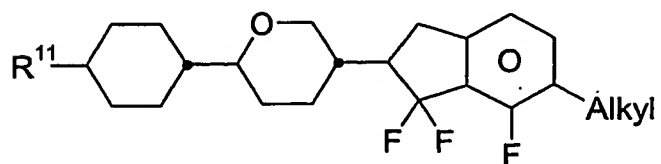


5



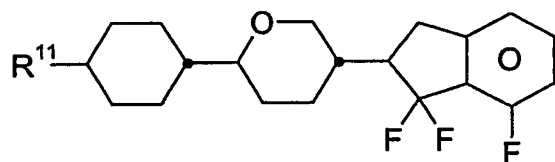
I24

10



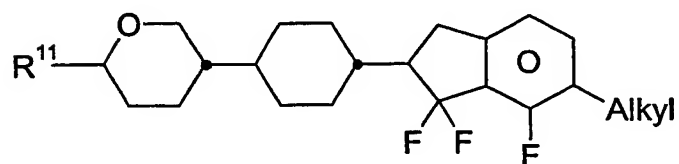
I25

15



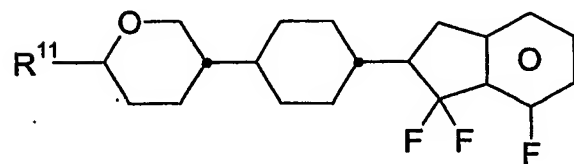
I26

20



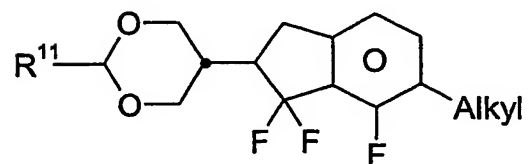
I27

25



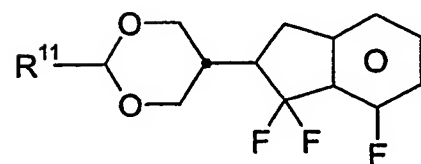
I28

30

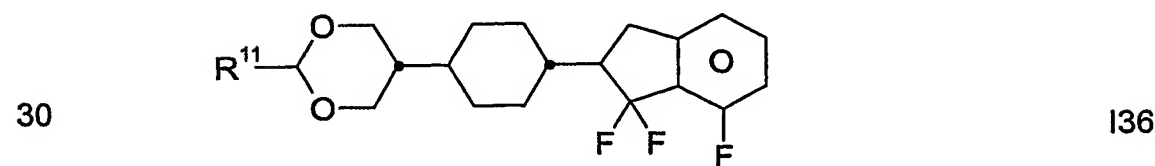
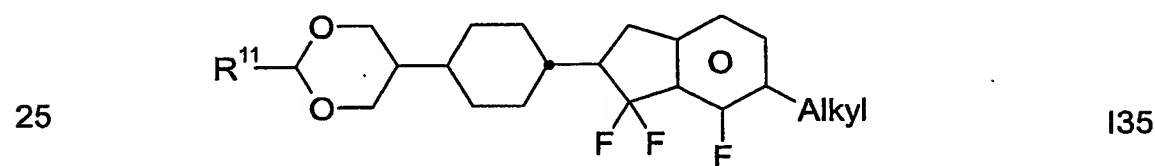
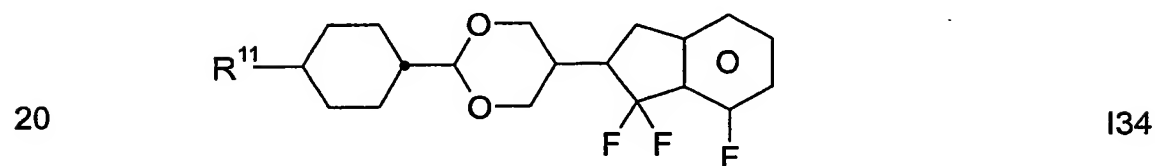
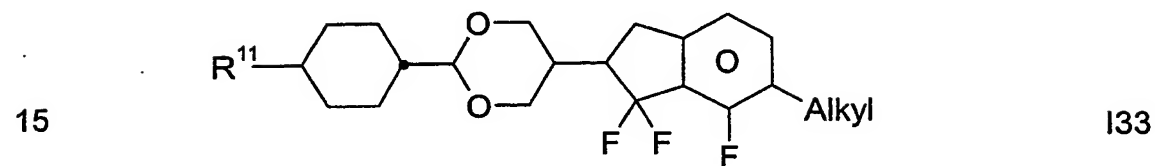
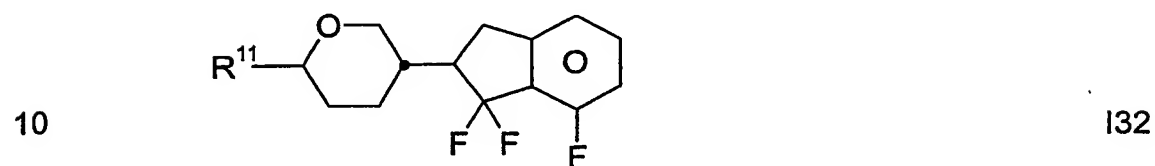
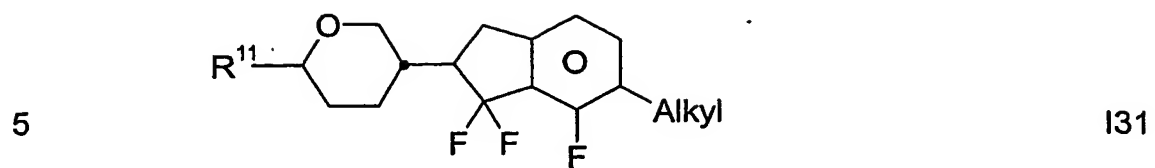


I29

35



I30



worin

35 R¹¹ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat, und Alkyl einen geradkettigen Alkylrest mit 1-6 C-Atomen bedeutet, enthält.

9. Flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es im wesentlichen aus
- 5 5-30 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I.
- und
- 20-70 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Formeln IIA
- 10 und/oder IIB
- besteht.
10. Elektrooptische Anzeige mit einer Aktivmatrix-Addressierung basierend auf dem ECB-, PALC- oder dem IPS-Effekt, dadurch
- 15 gekennzeichnet, dass sie als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 9 enthält.
- 20
- 25
- 30
- 35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP2004/010648

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K19/32 C09K19/42 C09K19/44 G02F1/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 03/010120 A (MERCK PATENT GMBH) 6 February 2003 (2003-02-06) pages 40-45; claim 3; examples 13-15	1-10
A	WO 02/46330 A (MERCK PATENT GMBH) 13 June 2002 (2002-06-13) pages 45-46; claims; examples	1-10
A	EP 0 637 585 A (HOECHST AG) 8 February 1995 (1995-02-08) page 13	1-10
A	DE 198 40 447 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 9 March 2000 (2000-03-09) the whole document	1-10
P, Y	WO 2004/048500 A (MERCK PATENT GMBH) 10 June 2004 (2004-06-10) abstract; claims; examples	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 January 2005

Date of mailing of the international search report

21/01/2005

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kiernan, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT



Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/010648

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03010120	A	06-02-2003	DE 10135499 A1 WO 03010120 A1 EP 1409441 A1 US 2004171866 A1	30-01-2003 06-02-2003 21-04-2004 02-09-2004
WO 0246330	A	13-06-2002	AU 1392202 A DE 10155071 A1 WO 0246330 A1 EP 1341871 A1 JP 2004522818 T TW 536552 B US 2004036058 A1	18-06-2002 08-08-2002 13-06-2002 10-09-2003 29-07-2004 11-06-2003 26-02-2004
EP 0637585	A	08-02-1995	DE 4326151 A1 EP 0637585 A1 JP 7070060 A US 5626791 A	09-02-1995 08-02-1995 14-03-1995 06-05-1997
DE 19840447	A	09-03-2000	DE 19840447 A1 DE 69815139 D1 DE 69815139 T2 WO 9919420 A2 EP 1027403 A2 JP 2001520256 T US 6485797 B1	09-03-2000 03-07-2003 01-04-2004 22-04-1999 16-08-2000 30-10-2001 26-11-2002
WO 2004048500	A	10-06-2004	DE 10354404 A1 WO 2004048500 A1	03-06-2004 10-06-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

EP/EP2004/010648

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09K19/32 C09K19/42 C09K19/44 G02F1/13

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
Y	WO 03/010120 A (MERCK PATENT GMBH) 6. Februar 2003 (2003-02-06) Seiten 40-45; Anspruch 3; Beispiele 13-15	1-10
A	WO 02/46330 A (MERCK PATENT GMBH) 13. Juni 2002 (2002-06-13) Seiten 45-46; Ansprüche; Beispiele	1-10
A	EP 0 637 585 A (HOECHST AG) 8. Februar 1995 (1995-02-08) Seite 13	1-10
A	DE 198 40 447 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 9. März 2000 (2000-03-09) das ganze Dokument	1-10
P, Y	WO 2004/048500 A (MERCK PATENT GMBH) 10. Juni 2004 (2004-06-10) Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Januar 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/01/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kiernan, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010648

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03010120	A	06-02-2003	DE 10135499 A1	30-01-2003
			WO 03010120 A1	06-02-2003
			EP 1409441 A1	21-04-2004
			US 2004171866 A1	02-09-2004
WO 0246330	A	13-06-2002	AU 1392202 A	18-06-2002
			DE 10155071 A1	08-08-2002
			WO 0246330 A1	13-06-2002
			EP 1341871 A1	10-09-2003
			JP 2004522818 T	29-07-2004
			TW 536552 B	11-06-2003
			US 2004036058 A1	26-02-2004
EP 0637585	A	08-02-1995	DE 4326151 A1	09-02-1995
			EP 0637585 A1	08-02-1995
			JP 7070060 A	14-03-1995
			US 5626791 A	06-05-1997
DE 19840447	A	09-03-2000	DE 19840447 A1	09-03-2000
			DE 69815139 D1	03-07-2003
			DE 69815139 T2	01-04-2004
			WO 9919420 A2	22-04-1999
			EP 1027403 A2	16-08-2000
			JP 2001520256 T	30-10-2001
			US 6485797 B1	26-11-2002
WO 2004048500	A	10-06-2004	DE 10354404 A1	03-06-2004
			WO 2004048500 A1	10-06-2004